

INTERNET COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Commissioner
 US Department of Commerce
 United States Patent and Trademark
 Office, PCT
 2011 South Clark Place Room
 CP2/5C24
 Arlington, VA 22202
 ETATS-UNIS D'AMERIQUE
 in its capacity as elected Office

Date of mailing (day/month/year) 27 March 2001 (27.03.01)	
International application No. PCT/EP00/06956	Applicant's or agent's file reference 14956/PCT ap
International filing date (day/month/year) 20 July 2000 (20.07.00)	Priority date (day/month/year) 21 July 1999 (21.07.99)
Applicant GEBHARDT, Christoph et al	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

☒ in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:
 15 January 2001 (15.01.01)

☐ in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election ☒ was
☐ was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

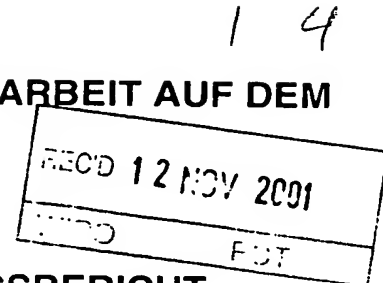
The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Authorized officer Olivia TEFY Telephone No.: (41-22) 338.83.38
--	--

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

PCT

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)



Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts 14956/PCT Hz/hr	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsberichts (Formblatt PCT/IPEA/416)	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/06956	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 20/07/2000	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 21/07/1999
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK H01J49/00		
Anmelder MAX-PLANCK-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER WISSEN..		

1. Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.



2. Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 8 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.

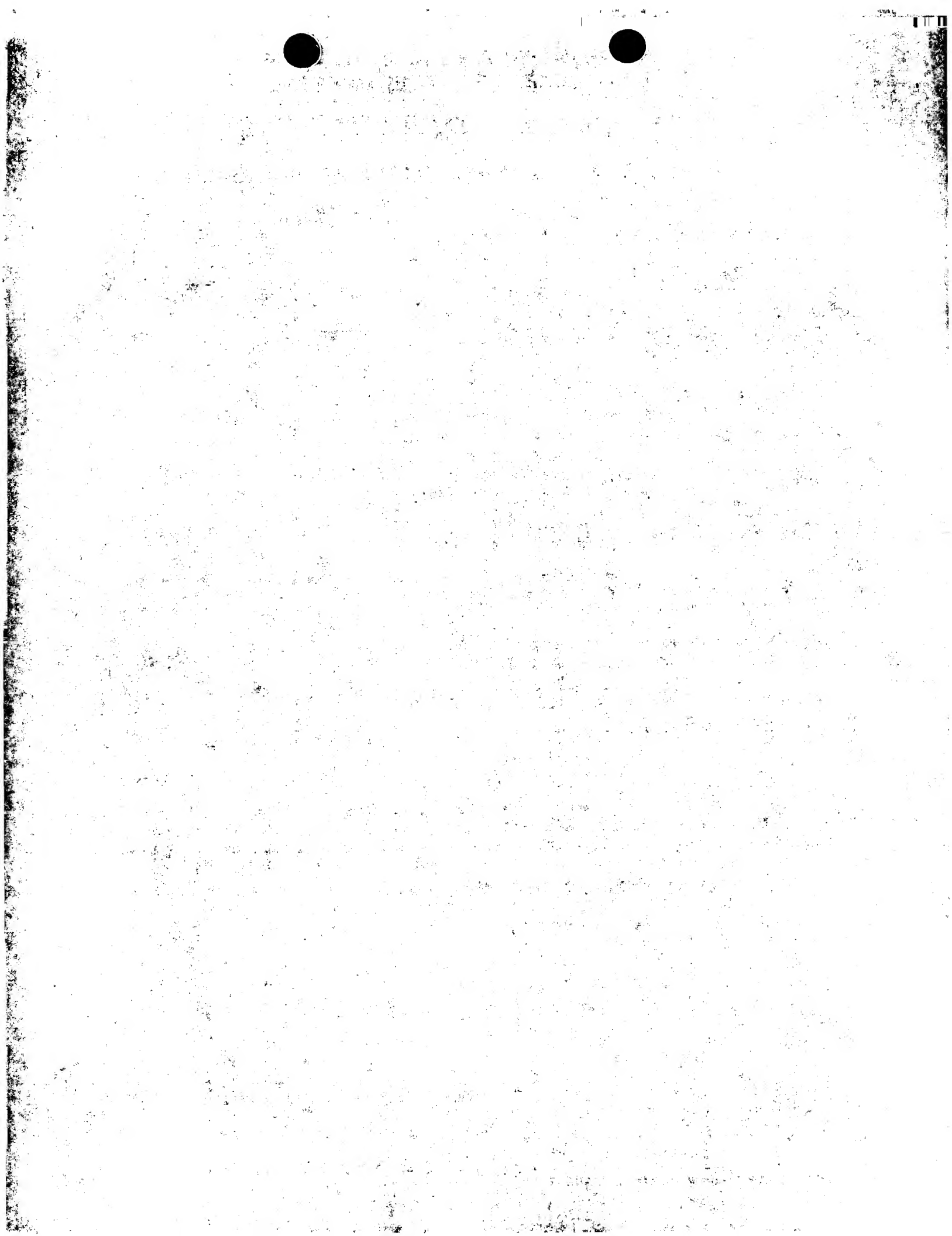
☒ Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).

Diese Anlagen umfassen insgesamt 5 Blätter.

3. Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:

- I ☒ Grundlage des Berichts
- II ☐ Priorität
- III ☐ Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
- IV ☒ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung
- V ☒ Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
- VI ☐ Bestimmte angeführte Unterlagen
- VII ☒ Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung
- VIII ☐ Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Datum der Einreichung des Antrags 15/01/2001	Datum der Fertigstellung dieses Berichts 08.11.2001
Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde:  Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Bevollmächtigter Bediensteter Lang, T Tel. Nr. +49 89 2399 2594 



I. Grundlage des Berichts

1. Hinsichtlich der **Bestandteile** der internationalen Anmeldung (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigelegt, weil sie keine Änderungen enthalten (Regeln 70.16 und 70.17)*):
Beschreibung, Seiten:

1-32 ursprüngliche Fassung

Patentansprüche, Nr.:

1-21 eingegangen am 17/10/2001 mit Schreiben vom 16/10/2001

Zeichnungen, Blätter:

1/5-5/5 ursprüngliche Fassung

2. Hinsichtlich der **Sprache**: Alle vorstehend genannten Bestandteile standen der Behörde in der Sprache, in der die internationale Anmeldung eingereicht worden ist, zur Verfügung oder wurden in dieser eingereicht, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

Die Bestandteile standen der Behörde in der Sprache: zur Verfügung bzw. wurden in dieser Sprache eingereicht; dabei handelt es sich um

- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen Recherche eingereicht worden ist (nach Regel 23.1(b)).
- ☐ die Veröffentlichungssprache der internationalen Anmeldung (nach Regel 48.3(b)).
- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen vorläufigen Prüfung eingereicht worden ist (nach Regel 55.2 und/oder 55.3).

3. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale vorläufige Prüfung auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das:

- ☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.
- ☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.
- ☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfassten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

4. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

- ☐ Beschreibung, Seiten:
☐ Ansprüche, Nr.:
☐ Zeichnungen, Blatt:

5. ☒ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)).

(Auf Ersatzblätter, die solche Änderungen enthalten, ist unter Punkt 1 hinzuweisen; sie sind diesem Bericht beizufügen).
siehe Beiblatt

6. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

IV. Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung

1. Auf die Aufforderung zur Einschränkung der Ansprüche oder zur Zahlung zusätzlicher Gebühren hat der Anmelder:

- ☐ die Ansprüche eingeschränkt.
☐ zusätzliche Gebühren entrichtet.
☐ zusätzliche Gebühren unter Widerspruch entrichtet.
☐ weder die Ansprüche eingeschränkt noch zusätzliche Gebühren entrichtet.

2. ☒ Die Behörde hat festgestellt, daß das Erfordernis der Einheitlichkeit der Erfindung nicht erfüllt ist, und hat gemäß Regel 68.1 beschlossen, den Anmelder nicht zur Einschränkung der Ansprüche oder zur Zahlung zusätzlicher Gebühren aufzufordern.

3. Die Behörde ist der Auffassung, daß das Erfordernis der Einheitlichkeit der Erfindung nach den Regeln 13.1, 13.2 und 13.3

- ☒ erfüllt ist
☐ aus folgenden Gründen nicht erfüllt ist:

4. Daher wurde zur Erstellung dieses Berichts eine internationale vorläufige Prüfung für folgende Teile der internationalen Anmeldung durchgeführt:

- ☒ alle Teile.
☐ die Teile, die sich auf die Ansprüche Nr. beziehen.

V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/06956

1. Feststellung

Neuheit (N)	Ja: Ansprüche	1-9,12,13,15-20
	Nein: Ansprüche	-
Erfinderische Tätigkeit (ET)	Ja: Ansprüche	1-9,12,13,15-20
	Nein: Ansprüche	-
Gewerbliche Anwendbarkeit (GA)	Ja: Ansprüche	1-9,12,13,15-20
	Nein: Ansprüche	-

2. Unterlagen und Erklärungen siehe Beiblatt

VII. Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung

Es wurde festgestellt, daß die internationale Anmeldung nach Form oder Inhalt folgende Mängel aufweist:
siehe Beiblatt

Zu Punkt I

Grundlage des Berichts

1) Die mit Schreiben vom 16.10.2001 eingereichten Änderungen bringen Sachverhalte ein, die im Widerspruch zu Artikel 34 (2) b) PCT über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgehen.

Anspruch 10 ("bei dem es ... kommt"), der gesamte Anspruch 11, sowie Anspruch 14 ("und ... weiteren Fragmentation unterzogen werden") basieren, im Widerspruch zu der Aussage auf Seite 2 erster Absatz des Antwortschreibens, weder auf den ursprünglichen Ansprüchen noch auf der ursprünglichen Beschreibung.

Auch Anspruch 21 scheint nicht auf den ursprünglichen Anmeldeunterlagen zu basieren; entgegen Regel 66.8 PCT enthält das Antwortschreiben keinen entsprechenden Hinweis.

Über die abhängigen Ansprüche 10, 11, 14 und 21 kann daher kein Gutachten erstellt werden.

2) Überdies ist in Anspruch 10 unklar, wofür (als Cluster oder Reaktionspartner) die genannten Atome oder Moleküle bevorzugt werden; Art. 6 PCT.

3) Ferner ist generell unklar (Art. 6 PCT), ob ein Ausdruck in Klammern Bestandteil des Gegenstands eines Anspruchs ist (in Anspruch 10 und 11 der Ausdruck "Cluster". Der davorstehende Ausdruck "Trägermaterial" scheint in seiner Allgemeinheit ebenfalls nicht ursprünglich offenbart; Artikel 34 (2) b) PCT.)

Zu Punkt IV

Einheitlichkeit der Erfindung

Nachdem Anspruch 1 die Kriterien von Artikel 33 PCT erfüllt, ist die Patentanmeldung (insbesondere die Alternativen in Anspruch 15 und 18) als einheitlich im Sinne von Regel 13.1 PCT anzusehen.

Zu Punkt V

Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

1) Es wird auf die folgenden, im Recherchebericht zitierten, Dokumente verwiesen:

D1: MAIR C ET AL: 'Surface-induced chemical reactions of cluster ions: competitive processes of protonated acetone formation in acetone dimer- surface collisions' INTERNATIONAL JOURNAL OF MASS SPECTROMETRY,NL,ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, AMSTERDAM, Bd. 188, Nr. 3, 14. Juni 1999 (1999-06-14), Seiten L1-L6, XP004169330 ISSN: 1387-3806

D2: US-A-5 780 862 (SIESS HAROLD E) 14. Juli 1998 (1998-07-14)

D3: TAO-CHIN L W ET AL: 'Liquid Chromatography Particle Beam--Mass Spectrometry with Massive Cluster Impact' JOURNAL OF THE AMERICAN SOCIETY FOR MASS SPECTROMETRY,US,ELSEVIER SCIENCE INC, Bd. 7, Nr. 3, 1. März 1996 (1996-03-01), Seiten 293-297, XP004051904 ISSN: 1044-0305

Weiter wird auf die folgenden Dokumente verwiesen:

D4: US 5239820 A

D5: US 5051582 A

2) Verfahren zur Fragmentation neutraler Cluster in geladene Fragmente, mit allen Merkmalen des Oberbegriffs von Anspruch 1, sind aus den auf Seite 3, letzter Absatz, bis Seite 4, erster Absatz zitierten Veröffentlichungen bekannt (Vostrikov et al., Chem Phys Lett 139, p124 (1977) sowie Z Phys D 20, p61 (1991) und Z Phys D 40, p542 (1997); Christen et al., Ber Bunsenges Phys Chem 96, p1197 (1992)).

Der Gegenstand von **Anspruch 1** unterscheidet sich davon durch einen zweistufigen Ionisationsprozeß gemäß Kennzeichen von Anspruch 1 (vor der Fragmentation

Beladen mit einem Reaktionspartner, der die Bildung eines Ladungsträgerpaars ermöglicht).

Die mit der vorliegenden Erfindung zu lösende Aufgabe kann in einem verbesserten selbstionisierenden Fragmentationsverfahren gesehen werden, das einen erhöhten Wirkungsgrad besitzt und mit einem erweiterten Bereich von Substanzen anwendbar ist (Seite 5 dritter Absatz).

Die in **Anspruch 1** vorgeschlagene Lösung dieses Problems ist im Stand der Technik nicht nahegelegt und daher erfinderisch (Artikel 33(3) PCT):

D1 und D3 bis D5 zeigen Oberflächenreaktionen und Fragmentation von Clusterionen (D1 zeigt überdies die Beladung mit H ("pick-up") als Reaktionspartner vor der Fragmentation); keines dieser Dokumente erwähnt eine besondere Ionisationseffizienz bei der Fragmentation. D2 beschreibt Oberflächenionisation und Fragmentation von Clustern (unter anderem für ein Ionentriebwerk, siehe Zusammenfassung), jedoch nicht den beanspruchten zweistufigen Ionisationsprozeß.

2) Die Ansprüche 2-9, 12, 13, und 15-19 sind von Anspruch 1 abhängig und erfüllen damit ebenfalls die Erfordernisse des PCT in bezug auf Neuheit und erfinderische Tätigkeit.

3) Anspruch 20 betrifft eine zur Durchführung des Verfahrens nach Anspruch 1 speziell eingerichtete Ionenquelle, und erfüllt damit ebenfalls die Erfordernisse des PCT in bezug auf Neuheit und erfinderische Tätigkeit.

Zu Punkt VII

Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung

1) Der unabhängige Anspruch 20 ist nicht in der zweiteiligen Form nach Regel 6.3 b) PCT abgefaßt (Regel 6.3 b) i+ii) PCT).

3) Die Merkmale der Verfahrensansprüche 1-19 sind nicht mit in Klammern gesetzten Bezugszeichen (siehe Fig. 1-5) versehen worden (Regel 6.2 b) PCT).

- 4) Die Beschreibung steht nicht, wie in Regel 5.1 a) iii) PCT vorgeschrieben, in Einklang mit den Ansprüchen.
- 5) Im Widerspruch zu den Erfordernissen der Regel 5.1 a) ii) PCT werden in der Beschreibung weder der in den Dokumenten **D1-D5** offenbarte einschlägige Stand der Technik noch diese Dokumente angegeben.

14956/PCT Hz/ge

16. Oktober 2001

Patentansprüche

1. Verfahren zur selbstionisierenden Clusterfragmentation mit den Schritten:

- Erzeugung mindestens eines neutralen Clusters, der eine Trägersubstanz enthält, und
- Fragmentation des Clusters in positiv und negativ geladene Clusterfragmente,

dadurch gekennzeichnet, dass

der mindestens eine neutrale Cluster vor der Fragmentation mit mindestens einem Reaktionspartner beladen wird, der von der Trägersubstanz chemisch verschieden ist und mit der Trägersubstanz im Cluster spontan oder von außen angeregt ein Paar elektrisch ungleich geladener Ladungsträger bildet, während der Fragmentation zwei elektrisch verschieden geladene Clusterfragmente gebildet werden und nach der Fragmentation der mindestens eine Reaktionspartner Teil mindestens eines Clusterfragments ist und die Clusterfragmente dauerhaft räumlich getrennt sind.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, bei dem der Cluster zusätzlich mit einem elektrisch neutralen Molekül beladen wird.

3. Verfahren gemäß Anspruch 2, bei dem zur Manipulierung der neutralen Moleküle diese als Adsorbatbelegung auf eine Festkörperoberfläche aufgebracht und von der Festkörperoberfläche in ein geladenes Clusterfragment überführt werden.

4. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem die Clusterfragmentation durch Zusammenstoß des Clu-

Clusters mit einer bewegten oder ruhenden Grenzfläche oder durch direkte Energiezufuhr erfolgt.

5. Verfahren gemäß Anspruch 4, bei dem die Grenzfläche eine Gasphase/Flüssigkeits- oder Gasphase/Festkörper-Grenzfläche ist.

6. Verfahren gemäß Anspruch 5, bei dem die Grenzfläche durch eine Festkörperoberfläche aus einem Metall, einem Halbleiter oder einem Dielektrikum gebildet wird.

7. Verfahren gemäß Anspruch 5, bei dem die Grenzfläche mit Reaktionspartner-Adsorbaten mit einer Flächendichte belegt wird, die im zeitlichen Mittel einen vorbestimmten Wert besitzt.

8. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem die Beladung mit dem Reaktionspartner während der Clustererzeugung, während der Clusterbewegung zur Grenzfläche durch Wechselwirkung mit mindestens einem Gasphase-Teilchen des Reaktionspartners und/oder während des Zusammenstoßes mit der Grenzfläche durch Aufnahme von Reaktionspartner-Adsorbaten in den Cluster erfolgt.

9. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem als Trägersubstanz polare Moleküle oder Molekülgruppen verwendet werden.

10. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem es zwischen Trägermaterial (Cluster) und Reaktionspartner zu einem Elektronentransfer kommt, wobei Moleküle oder Atome mit niedrigen Ionisierungsenergien, insbesondere Alkaliatome bevorzugt werden.

11. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem es zwischen Trägermaterial und Reaktionspartner zu einem Protontransfer kommt, wobei als Reaktionspartner eine starke Säure und als Trägermaterial (Cluster) eine starke Base bevorzugt werden, und umgekehrt.

12. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem eine Vielzahl von zu fragmentierenden Clustern durch Überschallexpansion eines Gases und/oder eines Gasgemisches mittels einer Düsenanordnung erzeugt wird.

13. Verfahren gemäß Anspruch 12, bei dem die erzeugten Cluster einer geometrischen Strahlbegrenzung zur Bestrahlung einer Grenzfläche entsprechend einem vorbestimmten Muster unterzogen werden.

14. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem die kinetische Energie der geladenen Clusterfragmente durch elektrische und/oder magnetische Felder beeinflusst wird und die Clusterfragmente einer weiteren Fragmentation unterzogen werden.

15. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem die Clusterfragmente einer Zählung, einer massenspektroskopischen Untersuchung oder einer Stoffanalyse unterzogen werden.

16. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem die Fragmentation des Clusters durch streifenden Einfall des Clusters auf eine Grenzfläche erfolgt.

17. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem die Trägersubstanz aus einer chemischen Verbindung besteht, die eine so geringe Elektronenaffinität besitzt, dass Elektronen nicht auf einem Clusterfragment stabil gebunden werden.

18. Verwendung eines Verfahrens gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche:

- zur Aufnahme von Oberflächenadsorbaten von einer Oberfläche, die einer Analyse unterzogen werden sollen,
- zur Aufnahme von Verunreinigungen von Festkörperoberflächen zu deren Reinigung, oder
- zur Erzeugung von geladenen Clusterfragmenten aus Clustern und Aereosolen, die einer Ladungsmessung oder massenspektrometrischen Analyse unterzogen werden sollen.

19. Verfahren zum Betrieb eines Ionentriebwerks, bei dem die geladenen Teilchen zur Ausbildung des Triebwerkvorschubs durch Clusterfragmente gebildet werden, die nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 16 erzeugt worden sind.

20. Ionenquelle (7), die umfasst:

- eine Clustererzeugungseinrichtung (70,71), die zur Erzeugung einer Vielzahl von neutralen Clustern und Steuerung der Clustergröße eingerichtet ist,
- eine Clusterfragmentationseinrichtung (72,73), die zur Beladung der neutralen Cluster mit mindestens einem Reaktionspartner und zur Fragmentation der beladenen Cluster in räumlich getrennte Clusterfragmente mit unterschiedlichen elektrischen Ladungen eingerichtet ist, und
- eine Beschleunigungseinrichtung (76,77) zur Beschleunigung der Clusterfragmente.

21. Ionenquelle gemäß Anspruch 20 zur Verwendung als Ionenantriebwerk, bei dem die Steuer- und Lenkeinrichtungen (74, 75) dazu eingerichtet sind, positiv und negativ geladene Clusterfragmente in verschiedene Richtungen zu lenken, und die Beschleunigungseinrichtung (76, 77) jeweils zur polaritätsabhängigen Beschleunigung der Clusterfragmente eingerichtet sind, so dass die positiven und negativen Clusterfragmente für die Schuberzeugung verwendet werden.

Translation

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference 14956/PCT ap	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/EP00/06956	International filing date (day/month/year) 20 July 2000 (20.07.00)	Priority date (day/month/year) 21 July 1999 (21.07.99)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC H01J 49/04, F03H 1/00		
Applicant MAX-PLANCK-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER WISSENSCHAFTEN E.V.		

<p>1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.</p> <p>2. This REPORT consists of a total of <u>8</u> sheets, including this cover sheet.</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).</p> <p>These annexes consist of a total of <u>5</u> sheets.</p>	
<p>3. This report contains indications relating to the following items:</p> <p>I <input checked="" type="checkbox"/> Basis of the report</p> <p>II <input type="checkbox"/> Priority</p> <p>III <input type="checkbox"/> Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability</p> <p>IV <input checked="" type="checkbox"/> Lack of unity of invention</p> <p>V <input checked="" type="checkbox"/> Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement</p> <p>VI <input type="checkbox"/> Certain documents cited</p> <p>VII <input checked="" type="checkbox"/> Certain defects in the international application</p> <p>VIII <input type="checkbox"/> Certain observations on the international application</p>	

Date of submission of the demand 15 January 2001 (15.01.01)	Date of completion of this report 08 November 2001 (08.11.2001)
Name and mailing address of the IPEA/EP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP00/06956

I. Basis of the report

1. With regard to the elements of the international application:*

- ☐ the international application as originally filed
- ☒ the description:
pages _____ 1-32 _____, as originally filed
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____
- ☒ the claims:
pages _____, as originally filed
pages _____, as amended (together with any statement under Article 19
pages _____, filed with the demand
pages _____ 1-21 _____, filed with the letter of _____ 16 October 2001 (16.10.2001)
- ☒ the drawings:
pages _____ 1/5-5/5 _____, as originally filed
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____
- ☐ the sequence listing part of the description:
pages _____, as originally filed
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____

2. With regard to the language, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item.

These elements were available or furnished to this Authority in the following language _____ which is:

- ☐ the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rule 23.1(b)).
- ☐ the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)).
- ☐ the language of the translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rule 55.2 and/or 55.3).

3. With regard to any nucleotide and/or amino acid sequence disclosed in the international application, the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing:

- ☐ contained in the international application in written form.
- ☐ filed together with the international application in computer readable form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in written form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in computer readable form.
- ☐ The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished.
- ☐ The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.

4. ☐ The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages _____
- ☐ the claims, Nos. _____
- ☐ the drawings, sheets/fig _____

5. ☒ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).**

* Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report since they do not contain amendments (Rule 70.16 and 70.17).

** Any replacement sheet containing such amendments must be referred to under item 1 and annexed to this report.

Supplemental Box

(To be used when the space in any of the preceding boxes is not sufficient)

Continuation of: I

Basis of the report

1) The amendments submitted with the letter of 16.10.2001 introduce substantive matter which, contrary to PCT Article 34(2)(b), goes beyond the disclosure in the international application as filed.

Contrary to the applicant's statement in the first paragraph on page 2 of its letter of reply, Claim 10 ("wherein ... takes place ..."), the whole of Claim 11, and Claim 14 ("and ... undergo further fragmentation") are not supported by either the original claims or the original description.

Nor does Claim 21 appear to be supported by the original application; contrary to PCT Rule 66.8, the letter of reply contains no corresponding communication.

Consequently, no opinion can be established concerning Claims 10, 11, 14 and 21.

2) Moreover, it is not clear in Claim 10 what the specified atoms or molecules are preferred as (as clusters or reagents) (PCT Article 6).

3) Furthermore, it is not clear in general (PCT Article 6) whether or not an expression in parentheses is part of the subject matter (the expression "cluster" in Claims 10 and 11. The preceding expression "carrier material" does not appear to be originally disclosed in its general form; PCT Article 34(2)(b)).

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP00/06956

IV. Lack of unity of invention

1. In response to the invitation to restrict or pay additional fees the applicant has:

- ☐ restricted the claims.
- ☐ paid additional fees.
- ☐ paid additional fees under protest.
- ☐ neither restricted nor paid additional fees.

2. ☒ This Authority found that the requirement of unity of invention is not complied with and chose, according to Rule 68.1, not to invite the applicant to restrict or pay additional fees.

3. This Authority considers that the requirement of unity of invention in accordance with Rules 13.1, 13.2 and 13.3 is

- ☒ complied with.
- ☐ not complied with for the following reasons:

4. Consequently, the following parts of the international application were the subject of international preliminary examination in establishing this report:

- ☒ all parts.
- ☐ the parts relating to claims Nos. _____

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP 00/06956

Supplemental Box

(To be used when the space in any of the preceding boxes is not sufficient)

Continuation of: IV

Since Claim 1 meets the criteria of PCT Article 33, the application (in particular, the alternatives in Claims 15 and 18) is considered to be unified within the meaning of PCT Rule 13.1.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.
PCT/EP 00/06956

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

Novelty (N)	Claims	1 - 9, 12, 13, 15 - 20	YES
	Claims	-	NO
Inventive step (IS)	Claims	1 - 9, 12, 13, 15 - 20	YES
	Claims	-	NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1 - 9, 12, 13, 15 - 20	YES
	Claims	-	NO

2. Citations and explanations

1) This report makes reference to the following documents cited in the search report:

D1: MAIR C ET AL: 'Surface-induced chemical reactions of cluster ions: competitive processes of protonated acetone formation in acetone dimer-surface collisions', INTERNATIONAL JOURNAL OF MASS SPECTROMETRY, NL, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, AMSTERDAM, Vol. 188, No. 3, 14 June 1999 (1999-06-14), pages L1 - L6, XP004169330, ISSN: 1387 - 3806

D2: US-A-5 780 862 (SIESS HAROLD E) 14 July 1998 (1998-07-14)

D3: TAO-CHIN L W ET AL: 'Liquid Chromatography Particle Beam-Mass Spectrometry with Massive Cluster Impact', JOURNAL OF THE AMERICAN SOCIETY FOR MASS SPECTROMETRY, US, ELSEVIER SCIENCE INC., Vol. 7, No. 3, 1 March 1996 (1996-03-01), pages 293 - 297, XP004051904, ISSN: 1044-0305

Reference is also made to the following documents:

D4: US-A-5 239 820

D5: US-A-5 051 582

.../...

(Continuation of V.2)

2) Methods for the fragmentation of neutral clusters in charged fragments, with all the features of the preamble of Claim 1, are known from the publications cited on page 3, last paragraph to page 4, first paragraph (Vostrikov et al., Chem Phys Lett 139, p. 124 (1977), Z Phys D 20, p. 61 (1991) and Z Phys D 40, p. 542 (1997); Christen et al., Ber Bunsenges Phys Chem 96, p. 1197 (1992)).

The subject matter of **Claim 1** differs from those publications by a two-stage ionization process according to the characterizing portion of Claim 1 (charging, before fragmentation, with a reagent which enables a charge carrier pair to be formed).

The problem to be solved by the present invention is understood to be to obtain an improved self-ionizing fragmentation method which is more efficient and is applicable to an extended range of substances (page 5, third paragraph).

The solution to this problem which is proposed in **Claim 1** is not suggested in the prior art and is therefore inventive (PCT Article 33(3)):

D1 and D3 to D5 show surface reactions and fragmentation of cluster ions (D1 additionally shows charging with H (pick-up) as a reagent before fragmentation); none of those documents mentions a particular ionization efficiency during fragmentation. D2 describes surface ionization and fragmentation of clusters (including for an ion engine, see the abstract), but not the claimed two-stage ionization process.

.../...

(Continuation of V.2)

3) Claims 2 - 9, 12, 13 and 15 - 19 are dependent on Claim 1 and therefore also meet the requirements of the PCT with regard to novelty and inventive step.

4) Claim 20 relates to an ion source which is specially equipped to carry out the method according to Claim 1, and therefore likewise meets the requirements of the PCT with regard to novelty and inventive step.

VII. Certain defects in the international application

The following defects in the form or contents of the international application have been noted:

- 1) Independent Claim 20 has not been drafted in the two-part form according to PCT Rule 6.3(b) (PCT Rule 6.3(b)(i) and (ii)).
- 2) The features of method Claims 1 - 19 are not followed by reference signs placed between parentheses (see Figures 1 - 5) (PCT Rule 6.2(b)).
- 3) The description is not consistent with the claims (PCT Rule 5.1(a)(iii)).
- 4) Contrary to PCT Rule 5.1(a)(ii), the description does not cite documents D1 - D5 or indicate the relevant prior art contained therein.

13. Sep. 2001

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

Absender: INTERNATIONALE RECHERCHENBEHÖRDE

PCT

An
VON BEZOLD & SOZIEN
Akademiestrasse 7
D-80799 München
GERMANY

MITTEILUNG ÜBER DIE ÜBERMITTLUNG DES
INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHTS
ODER DER ERKLÄRUNG

(Regel 44.1 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts

14956/PCT ap

Absenddatum
(Tag/Monat/Jahr)

13/07/2001

WEITERES VORGEHEN

siehe Punkte 1 und 4 unten

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/06956

Internationales Anmeldedatum

(Tag/Monat/Jahr)

20/07/2000

Anmelder

MAX-PLANCK-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER WISSEN..

1. ☒ Dem Anmelder wird mitgeteilt, daß der internationale Recherchenbericht erstellt wurde und ihm hiermit übermittelt wird.

Einreichung von Änderungen und einer Erklärung nach Artikel 19:

Der Anmelder kann auf eigenen Wunsch die Ansprüche der internationalen Anmeldung ändern (siehe Regel 46):

Bis wann sind Änderungen einzureichen?

Die Frist zur Einreichung solcher Änderungen beträgt üblicherweise zwei Monate ab der Übermittlung des internationalen Recherchenberichts; weitere Einzelheiten sind den Anmerkungen auf dem Beiblatt zu entnehmen.

Wo sind Änderungen einzureichen?Unmittelbar beim Internationalen Büro der WIPO, 34, CHEMIN des Colombettes, CH-1211 Genf 20,
Telefaxnr.: (41-22) 740.14.35

Nähere Hinweise sind den Anmerkungen auf dem Beiblatt zu entnehmen.

2. ☐ Dem Anmelder wird mitgeteilt, daß kein internationaler Recherchenbericht erstellt wird und daß ihm hiermit die Erklärung nach Artikel 17(2)a) übermittelt wird.

3. ☐ Hinsichtlich des Widerspruchs gegen die Entrichtung einer zusätzlichen Gebühr (zusätzlicher Gebühren) nach Regel 40.2 wird dem Anmelder mitgeteilt, daß

☐ der Widerspruch und die Entscheidung hierüber zusammen mit seinem Antrag auf Übermittlung des Wortlauts sowohl des Widerspruchs als auch der Entscheidung hierüber an die Bestimmungsbüro dem Internationalen Büro übermittelt worden sind.

☐ noch keine Entscheidung über den Widerspruch vorliegt; der Anmelder wird benachrichtigt, sobald eine Entscheidung getroffen wurde.

4. **Weiteres Vorgehen:** Der Anmelder wird auf folgendes aufmerksam gemacht:

Kurz nach Ablauf von **18 Monaten** seit dem Prioritätsdatum wird die internationale Anmeldung vom Internationalen Büro veröffentlicht. Will der Anmelder die Veröffentlichung verhindern oder auf einen späteren Zeitpunkt verschieben, so muß gemäß Regel 90^{bis} bzw. 90^{ter} vor Abschluß der technischen Vorbereitungen für die internationale Veröffentlichung eine Erklärung über die Zurücknahme der internationalen Anmeldung oder des Prioritätsanspruchs beim Internationalen Büro eingehen.

Innerhalb von **19 Monaten** seit dem Prioritätsdatum ist ein Antrag auf internationale vorläufige Prüfung einzureichen, wenn der Anmelder den Eintritt in die nationale Phase bis zu 30 Monaten seit dem Prioritätsdatum (in manchen Ämtern sogar noch länger) verschieben möchte.

Innerhalb von **20 Monaten** seit dem Prioritätsdatum muß der Anmelder die für den Eintritt in die nationale Phase vorgeschriebenen Handlungen vor allen Bestimmungsbüro vornehmen, die nicht innerhalb von 19 Monaten seit dem Prioritätsdatum in der Anmeldung oder einer nachträglichen Auswahlerklärung ausgewählt wurden oder nicht ausgewählt werden konnten, da für sie Kapitel II des Vertrages nicht verbindlich ist.

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde



Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL-2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Gregory Adam

Diese Anmerkungen sollen grundlegende Hinweise zur Einreichung von Änderungen gemäß Artikel 19 geben. Diesen Anmerkungen liegen die Erfordernisse des Vertrags über die internationale Zusammenarbeit auf dem Gebiet des Patentwesens (PCT), der Ausführungsordnung und der Verwaltungsrichtlinien zu diesem Vertrag zugrunde. Bei Abweichungen zwischen diesen Anmerkungen und obengenannten Texten sind letztere maßgebend. Nähere Einzelheiten sind dem PCT-Leitfaden für Anmelder, einer Veröffentlichung der WIPO, zu entnehmen.

Die in diesen Anmerkungen verwendeten Begriffe "Artikel", "Regel" und "Abschnitt" beziehen sich jeweils auf die Bestimmungen des PCT-Vertrags, der PCT-Ausführungsordnung bzw. der PCT-Verwaltungsrichtlinien.

HINWEISE ZU ÄNDERUNGEN GEMÄSS ARTIKEL 19

Nach Erhalt des internationalen Recherchenberichts hat der Anmelder die Möglichkeit, einmal die Ansprüche der internationalen Anmeldung zu ändern. Es ist jedoch zu betonen, daß, da alle Teile der internationalen Anmeldung (Ansprüche, Beschreibung und Zeichnungen) während des internationalen vorläufigen Prüfungsverfahrens geändert werden können, normalerweise keine Notwendigkeit besteht, Änderungen der Ansprüche nach Artikel 19 einzureichen, außer wenn der Anmelder z.B. zum Zwecke eines vorläufigen Schutzes die Veröffentlichung dieser Ansprüche wünscht oder ein anderer Grund für eine Änderung der Ansprüche vor ihrer internationalen Veröffentlichung vorliegt. Weiterhin ist zu beachten, daß ein vorläufiger Schutz nur in einigen Staaten erhältlich ist.

Welche Teile der Internationalen Anmeldung können geändert werden?

Im Rahmen von Artikel 19 können nur die Ansprüche geändert werden.

In der internationalen Phase können die Ansprüche auch nach Artikel 34 vor der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde geändert (oder nochmals geändert) werden. Die Beschreibung und die Zeichnungen können nur nach Artikel 34 vor der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde geändert werden.

Beim Eintritt in die nationale Phase können alle Teile der internationalen Anmeldung nach Artikel 28 oder gegebenenfalls Artikel 41 geändert werden.

Bis wann sind Änderungen einzureichen?

Innerhalb von zwei Monaten ab der Übermittlung des internationalen Recherchenberichts oder innerhalb von sechzehn Monaten ab dem Prioritätsdatum, je nachdem, welche Frist später abläuft. Die Änderungen gelten jedoch als rechtzeitig eingereicht, wenn sie dem Internationalen Büro nach Ablauf der maßgebenden Frist, aber noch vor Abschluß der technischen Vorbereitungen für die internationale Veröffentlichung (Regel 46.1) zugehen.

Wo sind die Änderungen nicht einzureichen?

Die Änderungen können nur beim Internationalen Büro, nicht aber beim Anmeldeamt oder der Internationalen Recherchenbehörde eingereicht werden (Regel 46.2).

Falls ein Antrag auf internationale vorläufige Prüfung eingereicht wurde/wird, siehe unten.

In welcher Form können Änderungen erfolgen?

Eine Änderung kann erfolgen durch Streichung eines oder mehrerer ganzer Ansprüche, durch Hinzufügung eines oder mehrerer neuer Ansprüche oder durch Änderung des Wortlauts eines oder mehrerer Ansprüche in der eingereichten Fassung.

Für jedes Anspruchsblatt, das sich aufgrund einer oder mehrerer Änderungen von dem ursprünglich eingereichten Blatt unterscheidet, ist ein Ersatzblatt einzureichen.

Alle Ansprüche, die auf einem Ersatzblatt erscheinen, sind mit arabischen Ziffern zu numerieren. Wird ein Anspruch gestrichen, so brauchen die anderen Ansprüche nicht neu nummeriert zu werden. Im Fall einer Neunummerierung sind die Ansprüche fortlaufend zu numerieren (Verwaltungsrichtlinien, Abschnitt 205 b)).

Die Änderungen sind in der Sprache abzufassen, in der die internationale Anmeldung veröffentlicht wird.

Welche Unterlagen sind den Änderungen beizufügen?

Begleitschreiben (Abschnitt 205 b)):

Die Änderungen sind mit einem Begleitschreiben einzureichen.

Das Begleitschreiben wird nicht zusammen mit der internationalen Anmeldung und den geänderten Ansprüchen veröffentlicht. Es ist nicht zu verwechseln mit der "Erklärung nach Artikel 19(1)" (siehe unten, "Erklärung nach Artikel 19(1)").

Das Begleitschreiben ist nach Wahl des Anmelders in englischer oder französischer Sprache abzufassen. Bei englischsprachigen internationalen Anmeldungen ist das Begleitschreiben aber ebenfalls in englischer, bei französischsprachigen internationalen Anmeldungen in französischer Sprache abzufassen.

ANMERKUNGEN ZU FORMBLATT PCT/ISA/220 (Fortsetzung)

Im Begleitschreiben sind die Unterschiede zwischen den Ansprüchen in der eingereichten Fassung und den geänderten Ansprüchen anzugeben. So ist insbesondere zu jedem Anspruch in der internationalen Anmeldung anzugeben (gleichlautende Angaben zu verschiedenen Ansprüchen können zusammengefaßt werden), ob

- i) der Anspruch unverändert ist;
- ii) der Anspruch gestrichen worden ist;
- iii) der Anspruch neu ist;
- iv) der Anspruch einen oder mehrere Ansprüche in der eingereichten Fassung ersetzt;
- v) der Anspruch auf die Teilung eines Anspruchs in der eingereichten Fassung zurückzuführen ist.

Im folgenden sind Beispiele angegeben, wie Änderungen im Begleitschreiben zu erläutern sind:

1. [Wenn anstelle von ursprünglich 48 Ansprüchen nach der Änderung einiger Ansprüche 51 Ansprüche existieren]:
"Die Ansprüche 1 bis 29, 31, 32, 34, 35, 37 bis 48 werden durch geänderte Ansprüche gleicher Numerierung ersetzt; Ansprüche 30, 33 und 36 unverändert; neue Ansprüche 49 bis 51 hinzugefügt."
2. [Wenn anstelle von ursprünglich 15 Ansprüchen nach der Änderung aller Ansprüche 11 Ansprüche existieren]:
"Geänderte Ansprüche 1 bis 11 treten an die Stelle der Ansprüche 1 bis 15."
3. [Wenn ursprünglich 14 Ansprüche existierten und die Änderungen darin bestehen, daß einige Ansprüche gestrichen werden und neue Ansprüche hinzugefügt werden]:
Ansprüche 1 bis 6 und 14 unverändert; Ansprüche 7 bis 13 gestrichen; neue Ansprüche 15, 16 und 17 hinzugefügt. "Oder" Ansprüche 7 bis 13 gestrichen; neue Ansprüche 15, 16 und 17 hinzugefügt; alle übrigen Ansprüche unverändert."
4. [Wenn verschiedene Arten von Änderungen durchgeführt werden]:
"Ansprüche 1-10 unverändert; Ansprüche 11 bis 13, 18 und 19 gestrichen; Ansprüche 14, 15 und 16 durch geänderten Anspruch 14 ersetzt; Anspruch 17 in geänderte Ansprüche 15, 16 und 17 unterteilt; neue Ansprüche 20 und 21 hinzugefügt."

"Erklärung nach Artikel 19(1)" (Regel 46.4)

Den Änderungen kann eine Erklärung beigefügt werden, mit der die Änderungen erläutert und ihre Auswirkungen auf die Beschreibung und die Zeichnungen dargelegt werden (die nicht nach Artikel 19 (1) geändert werden können).

Die Erklärung wird zusammen mit der internationalen Anmeldung und den geänderten Ansprüchen veröffentlicht.

Sie ist in der Sprache abzufassen, in der die internationale Anmeldung veröffentlicht wird.

Sie muß kurz gehalten sein und darf, wenn in englischer Sprache abgefaßt oder ins Englische übersetzt, nicht mehr als 500 Wörter umfassen.

Die Erklärung ist nicht zu verwechseln mit dem Begleitschreiben, das auf die Unterschiede zwischen den Ansprüchen in der eingereichten Fassung und den geänderten Ansprüchen hinweist, und ersetzt letzteres nicht. Sie ist auf einem gesonderten Blatt einzureichen und in der Überschrift als solche zu kennzeichnen, vorzugsweise mit den Worten "Erklärung nach Artikel 19 (1)".

Die Erklärung darf keine herabsetzenden Äußerungen über den internationalen Recherchenbericht oder die Bedeutung von in dem Bericht angeführten Veröffentlichungen enthalten. Sie darf auf im internationalen Recherchenbericht angeführte Veröffentlichungen, die sich auf einen bestimmten Anspruch beziehen, nur im Zusammenhang mit einer Änderung dieses Anspruchs Bezug nehmen.

Auswirkungen eines bereits gestellten Antrags auf internationale vorläufige Prüfung

Ist zum Zeitpunkt der Einreichung von Änderungen nach Artikel 19 bereits ein Antrag auf internationale vorläufige Prüfung gestellt worden, so sollte der Anmelder in seinem Interesse gleichzeitig mit der Einreichung der Änderungen beim Internationalen Büro auch eine Kopie der Änderungen bei der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde einreichen (siehe Regel 62.2 a), erster Satz).

Auswirkungen von Änderungen hinsichtlich der Übersetzung der internationalen Anmeldung beim Eintritt in die nationale Phase

Der Anmelder wird darauf hingewiesen, daß bei Eintritt in die nationale Phase möglicherweise anstatt oder zusätzlich zu der Übersetzung der Ansprüche in der eingereichten Fassung eine Übersetzung der nach Artikel 19 geänderten Ansprüche an die bestimmten/ausgewählten Ämter zu übermitteln ist.

Nähere Einzelheiten über die Erfordernisse jedes bestimmten/ausgewählten Amtes sind Band II des PCT-Leitfadens für Anmelder zu entnehmen.

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT
AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

PCT

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts 14956/PCT ap	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übermittlung des internationalen Recherchenberichts (Formblatt PCT/ISA/220) sowie, soweit zutreffend, nachstehender Punkt 5	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP 00/ 06956	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 20/07/2000	(Frühestes) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 21/07/1999
Anmelder MAX-PLANCK-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER WISSEN..		

Dieser internationale Recherchenbericht wurde von der Internationalen Recherchenbehörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem Internationalen Büro übermittelt.

Dieser internationale Recherchenbericht umfaßt insgesamt 3 Blätter.

☒ Darüber hinaus liegt ihm jeweils eine Kopie der in diesem Bericht genannten Unterlagen zum Stand der Technik bei.

1. Grundlage des Berichts

- a. Hinsichtlich der **Sprache** ist die internationale Recherche auf der Grundlage der internationalen Anmeldung in der Sprache durchgeführt worden, in der sie eingereicht wurde, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

☐ Die internationale Recherche ist auf der Grundlage einer bei der Behörde eingereichten Übersetzung der internationalen Anmeldung (Regel 23.1 b)) durchgeführt worden.

- b. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale Recherche auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das

☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.

☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.

☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.

☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfaßten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

2. ☐ Bestimmte Ansprüche haben sich als nicht recherchierbar erwiesen (siehe Feld I).

3. ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung (siehe Feld II).

4. Hinsichtlich der **Bezeichnung der Erfindung**

☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

☐ wurde der Wortlaut von der Behörde wie folgt festgesetzt:

5. Hinsichtlich der **Zusammenfassung**

☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

☐ wurde der Wortlaut nach Regel 38.2b) in der in Feld III angegebenen Fassung von der Behörde festgesetzt. Der Anmelder kann der Behörde innerhalb eines Monats nach dem Datum der Absendung dieses internationalen Recherchenberichts eine Stellungnahme vorlegen.

6. Folgende Abbildung der **Zeichnungen** ist mit der Zusammenfassung zu veröffentlichen: Abb. Nr. 1

☒ wie vom Anmelder vorgeschlagen

☐ keine der Abb.

☐ weil der Anmelder selbst keine Abbildung vorgeschlagen hat.

☐ weil diese Abbildung die Erfindung besser kennzeichnet.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 00/06956

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 H01J49/04 F03H1/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 H01J F03H

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, INSPEC

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	MAIR C ET AL: "Surface-induced chemical reactions of cluster ions: competitive processes of protonated acetone formation in acetone dimer-surface collisions" INTERNATIONAL JOURNAL OF MASS SPECTROMETRY, NL, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, AMSTERDAM, vol. 188, no. 3, 14 June 1999 (1999-06-14), pages L1-L6, XP004169330 ISSN: 1387-3806 abstract	1,2,5-7, 9,12,16, 19,21-24
Y	page L2 -page L4, left-hand column, last paragraph	11,20,29
Y	US 5 780 862 A (SIESS HAROLD E) 14 July 1998 (1998-07-14) column 1	20,29
	--- -/--	



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

12 June 2001

Date of mailing of the international search report

13/07/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5618 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040. Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Hulne, S

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 00/06956

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	BARNETT R. N.: "hydration of Sodium in water cluters" PHYSICAL REVIEW LETTERS, vol. 70, no. 3, March 1993 (1993-03), pages 1775-1778, XP002169410 us cited in the application the whole document ---	11
A	US 5 828 063 A (KOESTER CLAUS ET AL) 27 October 1998 (1998-10-27) cited in the application abstract ---	1
A	TAO-CHIN L W ET AL: "Liquid Chromatography Particle Beam--Mass Spectrometry with Massive Cluster Impact" JOURNAL OF THE AMERICAN SOCIETY FOR MASS SPECTROMETRY,US,ELSEVIER SCIENCE INC, vol. 7, no. 3, 1 March 1996 (1996-03-01), pages 293-297, XP004051904 ISSN: 1044-0305 page 293 -----	25

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/06956

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5780862 A	14-07-1998	US 5420437 A AU 1677995 A WO 9519038 A US 5858476 A	30-05-1995 01-08-1995 13-07-1995 12-01-1999
US 5828063 A	27-10-1998	DE 19617011 A GB 2312550 A	06-11-1997 29-10-1997

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
1. Februar 2001 (01.02.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/08196 A3

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **H01J 49/04.**
F03H 1/00

FÖRDERUNG DER WISSENSCHAFTEN E.V.
[DE/DE]; Hofgartenstrasse 8, 80539 München (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/06956

(72) Erfinder; und

(22) Internationales Anmeldedatum:
20. Juli 2000 (20.07.2000)

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **GEBHARDT, Christoph** [DE/DE]; Habsburger Strasse 8, 80801 München (DE). **SCHRÖDER, Hartmut** [DE/DE]; Rheinlandstrasse 15, 80805 München (DE).

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(74) Anwalt: **VON BEZOLD & SOZIEN**; Akademiestrasse 7, 80799 München (DE).

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
199 34 173.7 21. Juli 1999 (21.07.1999) DE

(81) Bestimmungsstaaten (national): JP, US.

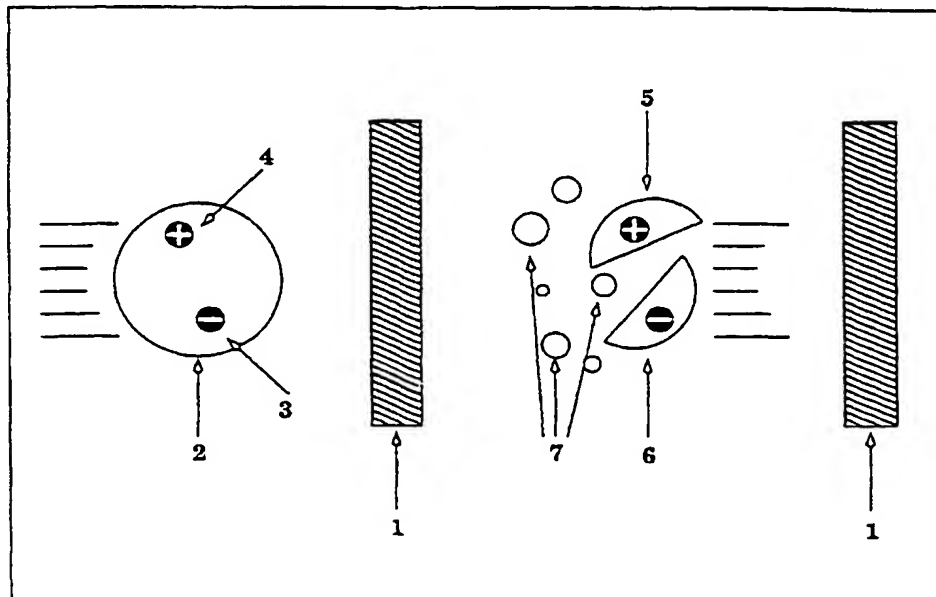
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **MAX-PLANCK-GESELLSCHAFT ZUR**

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD AND DEVICE FOR CLUSTER FRAGMENTATION

(54) Bezeichnung: VERFAHREN UND VORRICHTUNG ZUR CLUSTERFRAGMENTATION



(57) Abstract: The invention relates to a method for cluster fragmentation comprising the production of at least one cluster containing one carrier substance and the fragmentation of the cluster into cluster fragments, whereby the cluster is charged with at least one coreactant before fragmentation and the coreactant is part of at least one cluster fragment after fragmentation. The invention also relates to a cluster radiation system for implementing the method and to applications of cluster fragmentation in the analysis and cleaning of surfaces, in the analysis of clusters and in the operation of ion engines.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 01/08196 A3



Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

(88) Veröffentlichungsdatum des internationalen

Recherchenberichts:

6. Dezember 2001

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(57) Zusammenfassung: Ein Verfahren zur Clusterfragmentation umfasst die Erzeugung mindestens eines Clusters, der eine Träger-substanz enthält, und die Fragmentation des Clusters in Clusterfragmente, wobei der Cluster vor der Fragmentation mit mindestens einem Reaktionspartner beladen wird und der Reaktionspartner nach der Fragmentation Teil mindestens eines Clusterfragments ist. Es werden auch ein Clusterstrahlsystem zur Durchführung des Verfahrens und Anwendungen der Clusterfragmentation zur Analyse und Reinigung von Oberflächen, zur Analyse von Clustern und beim Betrieb von Ionentriebwerken beschrieben.

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
1. Februar 2001 (01.02.2001)

PCT

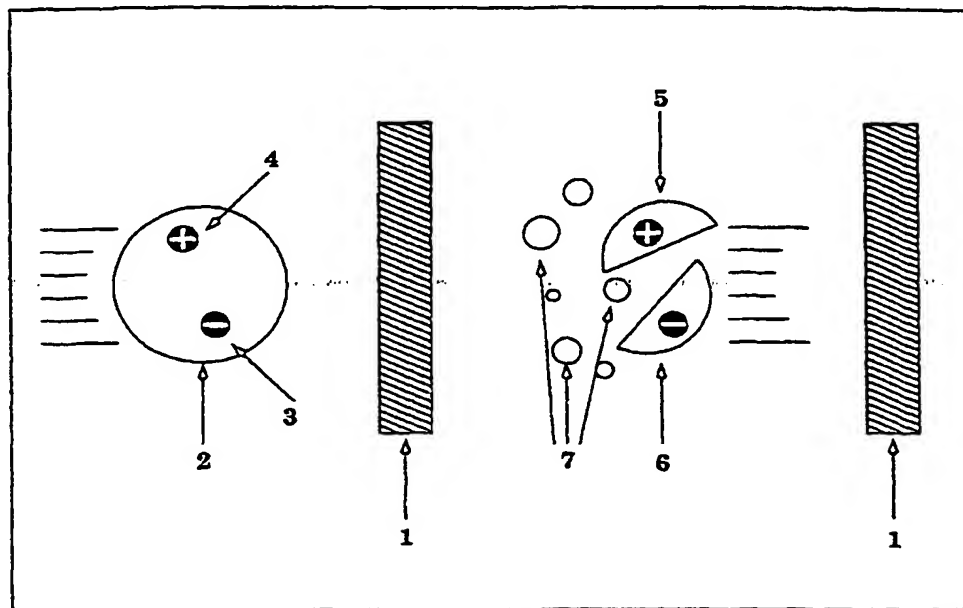
(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/08196 A2

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: **H01J 49/00**
- (21) Internationales Aktenzeichen: **PCT/EP00/06956**
- (22) Internationales Anmeldedatum:
20. Juli 2000 (20.07.2000)
- (25) Einreichungssprache: **Deutsch**
- (26) Veröffentlichungssprache: **Deutsch**
- (30) Angaben zur Priorität:
199 34 173.7 21. Juli 1999 (21.07.1999) **DE**
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **MAX-PLANCK-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER WISSENSCHAFTEN E.V.** [DE/DE]; Hofgartenstrasse 8, 80539 München (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **GEBHARDT, Christoph** [DE/DE]; Habsburger Strasse 8, 80801 München (DE). **SCHRÖDER, Hartmut** [DE/DE]; Rheinlandstrasse 15, 80805 München (DE).
- (74) Anwalt: **VON BEZOLD & SOZIEN**; Akademiestrasse 7, 80799 München (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (national): **JP, US.**
- (84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).
- Veröffentlicht:
— Ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: **METHOD AND DEVICE FOR CLUSTER FRAGMENTATION**

(54) Bezeichnung: **VERFAHREN UND VORRICHTUNG ZUR CLUSTERFRAGMENTATION**



(57) Abstract: The invention relates to a method for cluster fragmentation comprising the production of at least one cluster containing one carrier substance and the fragmentation of the cluster into cluster fragments, whereby the cluster is charged with at least one coreactant before fragmentation and the coreactant is part of at least one cluster fragment after fragmentation. The invention also relates to a cluster radiation system for implementing the method and to applications of cluster fragmentation in the analysis and cleaning of surfaces, in the analysis of clusters and in the operation of ion engines.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 01/08196 A2



Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(57) Zusammenfassung: Ein Verfahren zur Clusterfragmentation umfasst die Erzeugung mindestens eines Clusters, der eine Träger-substanz enthält, und die Fragmentation des Clusters in Clusterfragmente, wobei der Cluster vor der Fragmentation mit mindestens einem Reaktionspartner beladen wird und der Reaktionspartner nach der Fragmentation Teil mindestens eines Clusterfragments ist. Es werden auch ein Clusterstrahlssystem zur Durchführung des Verfahrens und Anwendungen der Clusterfragmentation zur Analyse und Reinigung von Oberflächen, zur Analyse von Clustern und beim Betrieb von Ionentriebwerken beschrieben.

Verfahren und Vorrichtung zur Clusterfragmentation

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Clusterfragmentation, insbesondere ein Clusterfragmentationsverfahren zur Erzeugung elektrisch ungleich geladener Teilchen und/oder zur Manipulierung elektrisch neutraler Teilchen, und Vorrichtungen zur Clusterfragmentation. Die Erfindung betrifft auch Anwendungen der Clusterfragmentation zur Substanzanalyse an Grenzflächen, zur Reinigung von Oberflächen, und beim Aufbau von Ionenquellen und/oder Ionentriebwerken, und Anwendungen, bei denen Cluster (bzw. Aerosole), insbesondere solche natürlichen Ursprungs, auf ihre Menge bzw. Zusammensetzung hin analysiert werden sollen.

Die Einflußnahme auf bzw. die Detektion von elektrisch neutralen Teilchen ist wegen ihrer nur schwach ausgeprägten Wechselwirkung mit der Umgebung mit einem relativ hohen technischen Aufwand verbunden. Die Coulomb-Wechselwirkung elektrisch geladener Teilchen hingegen erlaubt eine einfache Manipulation unter Verwendung elektromagnetischer Felder und auch eine vereinfachte Detektion, z.B. durch direkte elektrometrische Messung. Es besteht daher ein Interesse an der Umwandlung elektrisch neutraler Atome, Moleküle oder entsprechender Atom- oder Molekülgruppen in entsprechende geladene Teilchen (Ionisierung). Allgemein erfolgt der Übergang vom elektrisch neutralen zum geladenen Teilchen durch Hinzufügen mindestens eines Ladungsträgers, z.B. eines Elektrons, an ein neutrales Teilchen bzw. durch ein Entfernen von Ladungsträgern, so daß auf dem ursprünglich neutralen Teilchen eine Nettoladung verbleibt. Die wichtigsten allgemein bekannten Ionsierungstechniken umfassen die Elektronenstoß-Ionisation, die Laser-Ionisation, die Elektronen-Anlagerung und die Plasma-Ionisation.

Bei den bekannten Verfahren zur Erzeugung positiver Ionen erfolgt in der Regel eine einstufige Ionisierung, bei der die dem Neutralteilchen praktisch instantan zugeführte Energie ausreichend groß ist, um mindestens ein Elektron vollständig vom entstehenden Kation zu trennen. Die abgetrennten Elektronen werden normalerweise nicht weiter verwendet, so daß sich pro aufgewendeter Ionisierungsenergie-Einheit nur ein relevanter Ladungsträger erzeugen läßt.

Ein generelles Problem bei der herkömmlichen Ionisierung ist die quantitative Umwandlung neutraler Teilchen in entsprechende Ionen. Es wird der angestrebte Ionisierungsgrad (Verhältnis der Zahl ionisierter Teilchen zur ursprünglich vorhandenen Neutralteilchenzahl) möglichst nahe Eins nur unter hohem technischen Aufwand erreicht. Häufig ist die Ionisierung mit einer Zerstörung der ursprünglichen Neutralteilchen verbunden. Die herkömmlichen Ionisierungstechniken sind auf die Erzeugung leichter Ionen (geladene Moleküle oder Molekülgruppen) beschränkt. In verschiedenen Anwendungsbereichen, wie z.B. bei der Oberflächenbearbeitung und beim Betrieb von Ionentriebwerken besteht jedoch ein Interesse an der Erzeugung von besonders vielen und besonders schweren Ionen.

Nicht nur die Beeinflussung und Detektion elektrisch neutraler Teilchen ist mit technischen Schwierigkeiten verbunden, sondern auch ihr Transfer in die Gasphase: Insbesondere bei größeren molekularen Verbänden, wie z.B. biologisch relevante Makromoleküle oder DNA-Fragmente, ist die Wechselwirkung mit dem Trägermaterial oder dem umgebenden Lösungsmittel so stark, daß beim Versuch eines Ab- bzw. Herauslösens auch intramolekulare Bindungen gebrochen werden und so der Transfer in die Gasphase mit einer Zerstörung der Ausgangssubstanz einhergeht.

Durch den Transfervorgang wird das Molekül in der Regel auch stark erhitzt (Anregung von Rotations-, Schwingungs- und

elektronischen Freiheitsgraden). In der Gasphase besitzt das Molekül keinen effizienten Weg, diese überschüssige Energie abzuführen (fehlende Ankopplung an ein Wärmebad). Als Folge kann es wiederum zum Brechen von Molekülbindungen oder zur Denaturierung kommen. Eine spektroskopische Analyse ist ebenfalls durch den hohen Anregungszustand behindert. Der schonende Transfer großer Moleküle in die Gasphase ist von technischer Bedeutung, etwa als erster Schritt einer massenspektrometrischer Analyse.

Eine bekannte Methode für den Transfer großer Moleküle in die Gasphase stellt das MALDI-Verfahren (matrix assisted laser distortion ionization) dar (z.B. US-Patent 58 28 063). Die Kosten des hierfür benötigten Lasers schränken die Anwendung jedoch stark ein.

Die Erzeugung von Atom- oder Molekülverbänden in Form sogenannter Cluster ist allgemein bekannt. Cluster sind sowohl wegen ihrer besonderen, sich vom Festkörperzustand unterscheidenden Stoffeigenschaften als auch als manipulierbare Teilchen z.B. bei der Modifizierung oder Reinigung von Oberflächen von Interesse. Von W. Skinner et al. ("Vacuum Solutions", März/April 1999, Seite 29 ff) werden beispielsweise Anwendungen ionisierter Cluster aus Gasatomen bei der Oberflächenbearbeitung beschrieben.

Ein bekanntes Verfahren zur Erzeugung ionisierter Teilchen ist durch die Clusterfragmentation von Wasser- und Schwefeldioxid-Clustern gegeben, die jedoch aus den unten angegebenen Gründen bisher lediglich von theoretischer Bedeutung ist. So beschreiben beispielsweise A.A. Vostrikov et al. in "Chemical Physics Letters" Band 139, 1977, Seite 124 ff, in "Z. Phys. D", Band 20, 1991, Seite 61 ff, und in "Z. Phys. D", Band 40, 1997, Seite 542 ff, die Ionisierung von Wasserclustern beim Auftreffen auf Festkörperoberflächen. Des weiteren ist aus der Publikation von Wolfgang Christen, Karl-Ludwig Kompa, Hartmut

Schröder und Heinrich Stülpnagel in "Ber. Bunsenges. Phys. Chem.", Band 96, 1992, Seite 1197 ff, die Ionisierung von SO_2 -Clustern bei mechanischer Streuung an Einkristalloberflächen bekannt. Die Bildung ionisierter Clusterfragmente beim Aufprall von H_2O -Clustern auf Oberflächen wird mit der Autoprotolyse des Wassers gemäß $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$ erklärt. Die zum Zeitpunkt des Aufpralls in verschiedenen Teilchen des Clusters befindlichen Ionen H^+ bzw. OH^- werden durch die Fragmentation voneinander getrennt und mit verschiedenen Clusterfragmenten mitgeführt, die dann nach außen elektrisch geladen sind.

Die Ionisierung durch Clusterfragmentation besitzt bisher keine praktische Bedeutung, da sie auf H_2O bzw. SO_2 beschränkt ist und einen extrem geringen Wirkungsgrad besitzt. So ist bei Normalbedingungen im Wasser nur jedes 10^9 -te Teilchen ionisiert. Dementsprechend ist auch die Wahrscheinlichkeit für die Erzeugung geladener Clusterfragmente außerordentlich gering. Weitere Untersuchungen zur Clusterfragmentation von H_2O (siehe Publikation von P. U. Andersson et al. in "Z. Phys. D", Band 41, 1997, Seite 57 ff) sind auf den Einfluß eines Elektronentransfers von der durch einen Cluster getroffenen Oberfläche in den Cluster und auf die damit verbundene Ionisierung der Clusterfragmente gerichtet.

Es sind auch Untersuchungen der elektronischen Eigenschaften von Metallatom-dotierten Clustern bekannt. So wird von R. Takaso et al. in "J. Phys. Chem. A", Band 101, 1997, Seite 3078 ff und von I. V. Hertel et al. in "Phys. Rev. Lett.", Band 67, 1991, Seite 1767 ff, eine Elektronendelokalisierung für Alkaliatome in Molekül-Clustern beschrieben. Des weiteren ist aus den Publikationen von R. N. Barnett et al. in "Phys. Rev. Lett.", Band 70, 1993, Seite 1775 ff, K. S. Kim et al. in "Phys. Rev. Lett.", Band 76, 1996, Seite 956 ff und von D. Feller et al. in "J. Chem. Phys.", Band 100, 1994, Seite 4981 ff, das Verhalten von Natrium in H_2O - bzw. NH_3 -Clustern beschrieben. Es wurde festgestellt, daß Natrium im gelösten Zu-

5

stand im Cluster ein reduziertes Ionisierungspotential bewirkt. Praktische Anwendungen konnten daraus bisher nicht abgeleitet werden. Die bisherigen Untersuchungen der elektronischen Eigenschaften z.B. von Natrium in Clustern wurden in langlebigen Gleichgewichtszuständen durchgeführt, die jedoch bisher keine Aussagen zur Dynamik des Verhaltens von Ladungsträgern in Clustern zugelassen haben.

Es ist auch eine Erzeugung von Ladungsträgerpaaren durch Alkaliatome in Clustern aus Wasser, Ammoniak und Azetonitril beschrieben worden (siehe C. P. Schulz et al. in „Clusters of atoms and molecules II“, Hrsg. H. Haberland, Springer 1984, S. 7-11).

Es ist die Aufgabe der Erfindung, ein verbessertes Clusterfragmentationsverfahren zur Erzeugung geladener Teilchen und/oder zur Manipulierung elektrisch neutraler Teilchen bereitzustellen, das insbesondere mit einem erweiterten Bereich von Substanzen anwendbar ist und einen erhöhten und steuerbaren Wirkungsgrad besitzt. Die Aufgabe der Erfindung ist es auch, Vorrichtungen zur Implementierung eines derartigen Verfahrens anzugeben. Die Aufgabe der Erfindung besteht ferner in der Beschreibung neuartiger Anwendungsmöglichkeiten für geladene oder ungeladene Clusterfragmente, die mit dem verbesserten Clusterfragmentationsverfahren erzeugt worden sind.

Diese Aufgaben werden durch die Gegenstände der Patentansprüche 1, 21 bzw. 29 gelöst. Vorteilhafte Ausführungsformen und weitere Anwendungen der Erfindung ergeben sich aus den abhängigen Ansprüchen.

Die Grundidee der Erfindung besteht darin, herkömmliche Clusterfragmentationsverfahren dahingehend weiter zu entwickeln, daß vor der eigentlichen Fragmentation, z. B. durch mechanischen Aufprall eines Clusters auf einer Grenzfläche, dieser mit einem Reaktionspartner beladen wird. Der Reaktions-

6

partner besteht aus einzelnen Atomen oder Molekülen, Atom- oder Molekülverbänden oder er ist selbst ein Cluster oder Clusterfragment.

Als Cluster werden hier allgemein durch rein physikalische Kräfte (z. B. van der Waals-Kräfte oder H-Brückenbindungen) relativ schwach gebundene Verbände von Atomen oder Molekülen oder Atom- oder Molekülaggregaten bezeichnet, deren innere Volumendichte mit der Dichte von Festkörpern vergleichbar ist, die jedoch nach außen den Charakter eines Gasphasenteilchens besitzen. Die (mittlere) Clustergröße wird anwendungsabhängig eingestellt und kann von wenigen Teilchen (z.B. rund 10) bis zu großen Teilchenzahlen (z.B. ein oder mehrere 1000) reichen. Die Cluster können auch so groß wie makroskopische Aerosol-Teilchen sein.

Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung besteht der Reaktionspartner aus elektrisch neutralen Molekülen, die durch physikalische Wechselwirkung mit der Trägersubstanz in die Clusterfragmente aufgenommen werden können.

Gemäß einer weiteren Ausführungsform der Erfindung besitzt der Reaktionspartner die Fähigkeit, mit den Teilchen des Clustermaterials (Trägersubstanz) ein Paar elektrisch ungleich geladener Ladungsträger zu erzeugen. Während der induzierten Fragmentation des Clusters können diese erzeugten Ladungsträger auf verschiedenen Fragmenten des zerplatzenden Clusters zu liegen kommen und durch die Trägheitsbewegung der Clusterfragmente räumlich getrennt werden. Im Unterschied zum ursprünglich Cluster, in dem sich die Ladungsträger nach außen gegenseitig neutralisierten, fällt durch die räumliche Trennung der Fragmente und damit der einzelnen Ladungsträger die gegenseitige Abschirmung fort, so daß die voneinander getrennten, geladenen Clusterfragmente nach außen elektrisch geladene, freie Teilchen bilden, die im folgenden auch als Ionen bezeichnet werden. Anstelle der Verteilung der erzeugten Ladungsträger

7

auf verschiedene Fragmente kann bei geeigneter Verfahrensführung auch die ausschließliche Erzeugung von positiv geladenen Fragmenten vorgesehen sein, während die negativen Ladungsträger an die jeweilige Grenzfläche abfließen.

Die Ladungsträgerpaarerzeugung erfolgt spontan durch eine chemische Reaktion oder eine Ionisierung des Reaktionspartners oder alternativ durch äußere Anregung, indem beispielsweise ein Ladungsträgertransfer durch Lichteinstrahlung oder mechanischen Stoß induziert wird. Die Wahrscheinlichkeit, daß die Ladungsträger sich auf unterschiedlichen Fragmenten befinden, kann durch Wahl von Clustergröße, Clustergeschwindigkeit und Fragmentationsbedingungen beeinflußt werden. Generell erhöht sich die Wahrscheinlichkeit, wenn als Reaktionsprodukte Ladungsträger entstehen, die eine hohe Beweglichkeit innerhalb des Clusters besitzen (z.B. Elektronen oder Protonen in Wasserstoffbrücken gebundenen Clusters), da es in diesem Fall zu einer räumlichen Entfernung bereits innerhalb des Clusters kommt.

In einer bevorzugten Ausführung kommt es gleichzeitig zu einer Ionisierung der Clusterfragmente gemäß eines der erfindungsgemäßen Verfahren.

Die Trägersubstanz, durch die die Cluster gebildet werden, besteht vorzugsweise aus polaren Molekülen, d.h. aus Molekülen, die ein eigenes Dipolmoment besitzen, beispielsweise H_2O , SO_2 , NO_2 , NH_3 , NO_2 , SF_n , CH_3CN , CHClF_2 , oder Isobuten. Die polaren Moleküle besitzen den Vorteil, die Coulomb-Wechselwirkung im Cluster befindlicher Ionen abzuschwächen. Zudem fördert eine polare Umgebung ganz allgemein den Ablauf ionischer Reaktionen. Des weiteren erleichtert die stärkere Dipol-Wechselwirkung der Moleküle die Aufnahme von Reaktionspartnern. Die Trägersubstanz besitzt eine andere chemische Zusammensetzung als der oder die Reaktionspartner.

Die Beladung des zu fragmentierenden Clusters mit dem Reaktionspartner erfolgt während der Clustererzeugung, in der Gasphase oder an der Grenzfläche unmittelbar vor der Fragmentation. Hierzu werden Atome oder Moleküle oder Atom- oder Molekülgruppen über die Gasphase in den oder die Cluster oder auf eine zur Clusterfragmentation angeordnete Oberfläche aufgebracht. Der Reaktionspartner besteht vorzugsweise aus einer Substanz, die mit der Trägersubstanz des Clusters unter Erzeugung des Ladungsträgerpaares reagiert. Im Falle polarer Trägermoleküle wird vorzugsweise als Reaktionspartner eine Substanz mit geringer Ionisierungsenergie z.B. unterhalb 10 eV, insbesondere Alkaliatome wie Lithium, Natrium, Kalium und Cäsium gewählt. Die Verwendung von Substanzen mit derart niedrigem Ionisationspotential hat den Vorteil, daß innerhalb des Clusters aus polaren Molekülen spontan eine Elektronenabgabe erfolgt. Die dabei mit "hohem" Wirkungsgrad entstandenen Ladungsträger können effizient durch das erfindungsgemäße Verfahren der Clusterfragmentation getrennt werden. Das erfindungsgemäße Verfahren läßt sich aber auch anwendungsabhängig, insbesondere in Abhängigkeit von der mittleren Clustermasse, der mittleren Clustergeschwindigkeit und der Stärke des Dipolmoments der Trägersubstanzmoleküle, mit anderen Reaktionspartnern realisieren.

Die Clusterfragmentation erfolgt allgemein durch eine Energiezufuhr. Bei einer mechanischen Energiezufuhr erfolgt ein Zusammenstoß eines oder mehrerer Cluster mit einer vorbestimmten Geschwindigkeit bzw. Geschwindigkeitsverteilung mit einer Grenzfläche, die einen Übergang zwischen der Gasphase und einem Festkörper oder der Gasphase und einer Flüssigkeit darstellt. Die Grenzfläche kann geometrisch beliebig geformt sein und wird bei vielen Anwendungen vorzugsweise durch eine feste Substratfläche gebildet, die an einen Raum angrenzt, in dem die Cluster erzeugt oder beschleunigt werden. Dies hat den Vorteil, daß allein durch die Anordnung der Grenzfläche in dem vom Cluster durchlaufenen Weg eine Wechselwirkung mit der

9

Oberfläche sichergestellt ist. Dies bedeutet, daß jeder Cluster mit der Wahrscheinlichkeit 1 auf die Oberfläche aufprallt und fragmentiert wird. Die Grenzfläche muß im allgemeinen nicht ortsfest sein. Es kann insbesondere vorteilhaft sein, mit Hilfe einer bewegten Grenzfläche die Relativgeschwindigkeit zwischen Cluster und Grenzfläche gezielt zu erhöhen oder zu erniedrigen, um so etwa das Fragmentierungsverhalten des Clusters zu beeinflussen. Darüber hinaus ist es auch möglich, daß die Grenzfläche durch kleine Tröpfchen oder durch Cluster in der Gasphase gebildet wird.

Alternativ kann eine Strahlungsenergiezufuhr zur Clusterfragmentation vorgesehen sein, indem beispielsweise Moleküle im Cluster durch Laserbestrahlung einer Anregung von elektronischen Zuständen oder Schwingungszuständen unterzogen werden.

Bevorzugte Anwendungen des erfindungsgemäßen Verfahrens liegen in der Modifizierung, Reinigung oder Analyse von Festkörperoberflächen, in der Analyse von Clustern und Aerosolteilchen hinsichtlich Menge und Zusammensetzung, und in der Bereitstellung von Ionenquellen für Meß- oder Analysezwecke oder auch für Ionentriebwerke. Gemäß einer weiteren Anwendung der Erfindung ist vorgesehen, daß das Clusterfragmentationsverfahren zur Manipulierung von an sich neutralen Molekülen verwendet wird, indem die zu manipulierenden Moleküle vor der Clusterfragmentation wie der Reaktionspartner vom Cluster aufgenommen und in die Clusterfragmente überführt werden. Durch die Übernahme in Clusterfragmente werden Moleküle in die Gasphase überführt, im Zuge des Transfers gegebenenfalls durch eines der erfindungsgemäßen Verfahren ionisiert und so einer an sich bekannten Manipulierung oder Messung zugänglich gemacht.

Gemäß einem weiteren Gesichtspunkt der Erfindung wird eine Vorrichtung zur Implementierung des genannten Clusterfragmentationsverfahrens in Form eines Clusterstrahlsystems beschrieben.

ben. Diese Vorrichtung zeichnet sich insbesondere durch eine Clustererzeugungseinrichtung und eine Clusterfragmentationseinrichtung sowie durch Steuer-, Lenk- und Meßeinrichtungen für die Clusterfragmente aus. Die Clustererzeugungseinrichtung umfaßt eine an sich bekannte Clusterquelle. Die Clusterfragmentationseinrichtung ist dazu ausgelegt, den oder die von der Clustererzeugungseinrichtung bereitgestellte Cluster auf eine anwendungsabhängig ausgebildete Grenzfläche aufprallen zu lassen.

Die Erfindung besitzt die folgenden Vorteile. Die Ladungsträgererzeugung erfolgt im Unterschied zu den herkömmlichen Ionisierungsverfahren zweistufig. Zunächst wird durch die Clusterbeladung mit dem Reaktionspartner ein nach außen neutrales Kationen-/Anionen-Paar gebildet, das dann durch die Clusterfragmentation getrennt wird. Für die Bildung des Kationen-/Anionen-Paares stehen bereits eine Vielzahl effizienter chemischer Reaktionen zur Verfügung. Ein weiterer Vorteil besteht darin, daß die zur Erzeugung der Ladungsträgerpaare notwendige Energie erheblich kleiner ist als die Energie zur Erzeugung entsprechender Einzelionen. Die Energiedifferenz ergibt sich aus der gegenseitigen Stabilisierung der Kationen-/Anionen-Paare im Cluster durch die Coulomb-Wechselwirkung. Erst durch die Fragmentation des Clusters wird diese Stabilisierung aufgehoben, wobei die Energie zur Überwindung der gegenseitigen Coulomb-Anziehung aus der kinetischen Energie der Clusterfragmente stammt. Die erforderliche Ionisierungsenergie wird somit erfindungsgemäß in zwei Stufen oder Teilen zugeführt.

Diese Zweistufigkeit ermöglicht den Einsatz verschiedener Energieformen, die sich insbesondere auch in den Kosten bzw. dem Aufwand bei der Bereitstellung der jeweiligen Energie unterscheiden. So kann ein Teil der Ionisierungsenergie durch ein "teures" Energiepaket (z.B. ein Laserphoton) und ein wei-

terer Teil durch ein „billigeres“ Energiepaket (z.B. kinetische Energie) bereitgestellt werden.

Mit der Einbettung der Ladungsträgerpaare im Cluster wird durch den dielektrischen Einfluß des Clustermediums (Trägersubstanz) die Coulomb-Wechselwirkung erheblich herabgesetzt. Im Gegensatz zur Gasphase besteht die Möglichkeit einer räumlichen Ladungsträgertrennung bereits im Cluster, wodurch sich die zur Erzeugung freier Ladungsträger notwendige Energiemenge erheblich reduziert.

Ein wichtiger Vorteil gegenüber herkömmlichen Ionisierungsverfahren besteht darin, daß bei jeder Clusterfragmentation verfahrensbedingt gleiche Mengen positiver und negativer Ladungsträger gebildet werden. Es lassen sich hohe Ladungsträgerdichten in Form eines Kationen-/Anionen-Plasmas erzeugen, die weit über der raumladungsbegrenzten Dichte von Ladungsträgern einer Polarität liegen können.

Die Beladung eines Clusters mit einem Reaktionspartner besitzt den Vorteil, daß im Cluster in vorbestimmter Weise z.B. nur wenige, in ihrer Anzahl vorhersagbare Ladungsträgerpaare erzeugt werden. Da die Energie zur Trennung der Ladungsträgerpaare durch die kinetische Energie der einfallenden Cluster vor der Fragmentation bestimmt wird, ist für eine gegebene mittlere Clustergröße ein Zusammenhang zwischen der Menge maximal erzeugbarer freier Ladungsträger und der ursprünglichen kinetischen Energie des Clusters definiert. Bei der Beladung des Clusters mit dem Reaktionspartner kann die Menge der pro Cluster erzeugten Ladungsträgerpaare an die kinetische Energie des Clusters angepaßt werden.

Die erfindungsgemäße Clusterfragmentation stellt ein Ionisierungsverfahren bereit, das sich durch eine hohe Effizienz und durch die Möglichkeit auszeichnet, die Massen der ionisierten Teilchen (Ionenmassen) in weiten Bereichen anwendungsabhängig

12

zu variieren. Es werden nach derzeitigem Kenntnisstand typischerweise rund 5% der auf eine feste Oberfläche auftreffenden Cluster in geladene Fragmente zerlegt. Dies repräsentiert im Vergleich mit den herkömmlichen Ionisierungsverfahren einen hohen Wert. Des weiteren können Ionenmassen von typischerweise bis zu einigen tausend atomaren Masseneinheiten bereitgestellt werden. Dies ist insbesondere für den Betrieb von Ionentriebwerken von Bedeutung.

Im Zusammenhang mit der Aufnahme des Reaktionspartners von einer Grenzfläche ermöglicht die erfindungsgemäße Clusterfragmentation den schonenden Transfer auch großer Moleküle in die Gasphase. Die Aufnahme in den Cluster und der Transfer in ein Clusterfragment hat den Vorteil, daß ein Brechen intramolekularer Bindungen vermieden wird. Überschüssige Anregungsenergie kann vom aufgenommenen Molekül an das umgebende Clusterfragment abgegeben werden, so daß sehr kalte, leicht spektroskopierbare Moleküle in die Gasphase transferiert werden. Die im Clusterfragment enthaltene Energie kann ausreichen, um die schwach gebundenen Trägergasmoleküle des Clusterfragments vollständig zu verdampfen. In diesem Fall hat das Verfahren den Vorteil, die aufgenommenen Moleküle ohne umgebende Clusterhülle in die Gasphase zu transferieren.

Ein besonderer Vorteil des Verfahrens liegt darin, daß gleichzeitig mit dem Transfer eines Reaktionspartners (z.B. großes Molekül) dessen elektrische Aufladung eines der erfindungsgemäßen Abläufe bewirkt werden kann. In diesem Fall kann der Reaktionspartner direkt einem elektromagnetischen Analyseverfahren zugeführt werden.

Besonders vorteilhaft läßt sich das erfindungsgemäße Clusterfragmentationsverfahren auch zur Quantifizierung und Analyse von Clustern und Aerosolpartikeln anwenden. Insbesondere kann es sich bei den zu untersuchenden Teilchen um Aerosolpartikel natürlichen Ursprungs handeln, wie sie etwa in der

Erdatmosphäre auftreten. Sie enthalten zu einem Großteil Wasser und andere polare Moleküle, so daß sie sich in besonders einfacher Weise, z.B. durch Stoß mit einer Alkalimetallbedeckten Oberfläche, in ionisierte Fragmente überführen lassen. Diese Ionen können etwa einer Ladungsmengenmessung zugeführt werden, um ihre Konzentration im untersuchten Luftvolumen zu bestimmen und/oder einer massenspektrometrischen Analyse zur Aufklärung ihrer Zusammensetzung. Eine Aerosolfragmentierung kann direkt an Bord eines Meß-Flußkörpers (z.B. Flugzeug) unter Ausnutzung der Relativgeschwindigkeit zwischen dem Flugkörper und dem Aerosol untersucht werden.

Weitere Einzelheiten und Vorteile der Erfindung werden unter Bezug auf die beigefügten Zeichnungen beschrieben. Es zeigen:

- Fig. 1 eine Illustration der Ladungsträgertrennung bei einer erfindungsgemäßen Clusterfragmentation;
- Fig. 2 eine Illustration der Clusterbeladung an einer mit Reaktionspartnern belegten Grenzfläche;
- Fig. 3 eine Anwendung der erfindungsgemäßen Clusterfragmentation zur Oberflächenanalyse;
- Fig. 4 eine Anwendung der erfindungsgemäßen Clusterfragmentation zur Oberflächenreinigung;
- Fig. 5 eine Illustration der Aufnahme neutraler Oberflächenadsorbate;
- Fig. 6 eine erste Ausführungsform einer erfindungsgemäßen Clusterfragmentationsvorrichtung, die zur Analyse von Oberflächenadsorbaten ausgebildet ist;

- Fig. 7 Kurvendarstellungen zur Illustration von Meßergebnissen, die mit einer Vorrichtung gemäß Fig. 6 gewonnen wurden;
- Fig. 8 ein weiteres Ausführungsbeispiel einer erfindungsgemäßen Clusterfragmentationsvorrichtung in Form eines Ionentriebwerkes, und
- Fig. 9 Kurvendarstellungen zur Illustration von weiteren Messergebnissen.

Die Erfindung wird im folgenden beispielhaft unter Bezug auf die Kollision von Clustern mit festen, ebenen Substratoberflächen erläutert. Die Erfindung ist in entsprechender Weise bei Kollisionen an Gasphase-/Flüssigkeitsgrenzflächen und/oder anders geformten Grenzflächen oder mit strahlungsinduzierter Fragmentation anwendbar. Die Figuren zeigen lediglich schematische, vergrößerte Illustrationen von Clustern und Clusterfragmenten, während Dimensionen und Zusammensetzungen entsprechend den unten erläuterten Prinzipien anwendungsabhängig gewählt werden.

Figur 1 illustriert die Prinzipien einer erfindungsgemäßen Clusterfragmentation gemäß einer ersten Ausführungsform der Erfindung. Im linken Teil von Figur 1 ist die Ausgangssituation eines sich mit einer vorbestimmten mittleren Geschwindigkeit zum Target 1 bewegendem Clusters 2 dargestellt. Das Target 1 bildet gegenüber dem Reaktionsraum, in dem sich der Cluster bewegt, die Grenzfläche zur Fragmentation. Der Cluster 2 besteht aus einer bestimmten Trägersubstanz, die vorzugsweise zumindest teilweise Moleküle mit permanentem molekularem Dipolmoment enthält. Der Cluster 2 ist mit einem Reaktionspartner (nicht dargestellt) beladen, der mit der Trägersubstanz eine chemische Reaktion eingegangen ist, deren Ergebnis ein Ladungsträgerpaar mit unterschiedlichen Vorzeichen (Anionen 3, Kationen 4) erzeugt worden ist.

Erfindungsgemäß wird der zu fragmentierende Cluster vor der Fragmentation mit dem Reaktionspartner beladen. Dies kann anwendungsabhängig bereits bei der Bildung des Clusters erfolgen. Der Reaktionspartner kann insbesondere aus demselben Material bestehen wie die Trägersubstanz des Clusters, d.h. die an der Reaktion beteiligten Edukte können Bestandteile des Clusters selbst sein. Alternativ erfolgt die Beladung während der Bewegung des Clusters zu der Grenzfläche. Schließlich ist es auch möglich, daß die Beladung erst an der Grenzfläche selbst erfolgt (siehe Fig. 2).

Der Cluster 2 besteht beispielsweise aus SO_2 -Molekülen und ist mit einem Na-Atom beladen. Die Beladung ist durch Kollision eines Clusterstrahls mit einem Natriumatomstrahl oder einem Natriumdampf erfolgt. Die Reaktion zwischen der Trägersubstanz Schwefeldioxid und dem Reaktionspartner Natrium besteht in der spontanen Abgabe eines Elektrons vom Natrium an die umgebenden SO_2 -Moleküle unter Bildung des Schwefeldioxid-Anions 3 und des Natrium-Kations 4. Schwefeldioxid wird als Trägersubstanz für den Cluster aus den folgenden Gründen bevorzugt. Es ist chemisch stabil, zeigt keine Wasserstoff-Bindungen oder Auto-dissoziationerscheinungen und besitzt eine relativ hohe Elektronenaffinität (EA) von rund 1 eV. Dieser hohe EA-Wert erleichtert die Bildung stabiler Anionen-Cluster. Ein weiterer Vorteil von Schwefeldioxid besteht darin, daß aus dieser Trägersubstanz Cluster einfach bei Raumtemperatur erzeugt werden können (siehe unten). Im linken Teil von Fig. 1 stellt der Cluster 2 auch nach der Ladungstrennung noch ein nach außen neutrales Teilchen dar, da die inneren Ladungen entgegengesetzt gleich groß sind.

Die Bewegung (in der Fig. 1 nach rechts) des Clusters 2 führt zu einem nicht dargestellten Zusammenprall mit dem Target 1, in dessen Ergebnis der Cluster in Fragmente 5, 6 und 7 zerfällt, die sich aufgrund eines Stoßes gegen die starre Grenz-

fläche nach links bewegen. Im rechten Teil von Fig. 1 ist die Situation nach dem Zusammenprall zwischen dem Cluster 2 und dem Target 1 dargestellt. Die Clusterfragmente 5, 6 und 7 entfernen sich von der Grenzfläche, wobei sich das Kation 4 bzw. das Anion 3 auf verschiedenen Fragmenten 5 bzw. 6 befinden. Durch die Trägheitsbewegung der Clusterfragmente 5 und 6 wird die gegenseitige Coulomb-Anziehung überwunden. Nach der Fragmentation fällt die gegenseitige Abschirmung der Ladungsträger 3, 4 fort, so daß mit den Fragmenten 5, 6 zwei nach außen geladene freie Teilchen entstehen, die für eine weitere Anwendung zur Verfügung stehen (siehe unten).

Figur 2 illustriert eine abgewandelte Ausführungsform der Erfindung, bei der die Beladung des Clusters mit dem Reaktionspartner erst beim Zusammenprall mit der Grenzfläche erfolgt. Entsprechend dem linken Teil von Fig. 2 bewegt sich der Cluster 10 auf die Oberfläche des Targets 1 zu, das beispielsweise aus Gold besteht und auf seiner Oberfläche Adsorbate 11 trägt, die die Reaktionspartner zur Ladungsträgertrennung im Cluster darstellen. Die Bedeckung der Substratoberfläche erfolgt über eine Reaktionspartner-Zufuhreinrichtung 12, die beispielsweise durch einen Verdampfungssofen gebildet wird. Erfindungsgemäß kann vorgesehen sein, daß durch die Reaktionspartner-Zufuhreinrichtung 12 laufend Adsorbate auf die Substratoberfläche zugeführt werden, um bei vorausgegangenen Cluster-Oberflächenstößen abgetragene Adsorbate zu ersetzen und so eine im zeitlichen Mittel konstante Oberflächenbedeckung aufrechtzuerhalten. Damit wird eine während des Clusterbeschusses kontinuierlich arbeitende Ionenquelle bereitgestellt.

Während des nicht dargestellten Zusammenstoßes des Clusters 10 mit der adsorbatbedeckten Oberfläche des Targets 1 nimmt der Cluster 10 mindestens ein Adsorbat-Atom oder -Molekül vom Target 1 auf. Das Atom oder Molekül wird als Reaktionspartner in der Trägersubstanz des Clusters gelöst. Im Cluster kommt es

unmittelbar zur chemischen Reaktion zwischen dem aufgenommenen Reaktionspartner und mindestens einem Clusterbestandteil, die zu ionischen Produkten führt (Ladungsträgertrennung). Nach dem Zusammenstoß des Clusters 10 mit der adsorbatbedeckten Oberfläche des Substrats 1 (siehe Fig. 2, rechter Teil) entfernen sich die durch die Wechselwirkung des Clusters an der Grenzfläche gebildeten Clusterfragmente 13, 14 und 15 von der Oberfläche des Substrats 1. Die durch die Aufnahme des Adsorbats 11 im Cluster 10 entstandenen ionischen Produkte befinden sich auf verschiedenen Fragmenten 13, 14 und entfernen sich voneinander. Wiederum wird die zur Überwindung der gegenseitigen Coulomb-Anziehung erforderliche Energie durch die Trägheitsbewegung der Clusterfragmente aufgebracht. Die Clusterfragmente 13, 14 bilden nach außen geladene, freie Teilchen, die der weiteren Anwendung zur Verfügung stehen.

Der in Fig. 2 illustrierte Vorgang ist die Basis für verschiedene Anwendungen der erfindungsgemäßen Clusterfragmentation. Durch die Bestrahlung der Targetoberfläche mit einem Clusterstrahl unter laufender Adsorbat-Zufuhr wird beispielsweise eine kontinuierlich arbeitende Ionenquelle gebildet. Statt eines flächigen Targets 1 kann auch ein nach Art einer Maske anwendungsabhängig mit vorbestimmten Rändern begrenzt gebildetes Substrat vorgesehen sein, das bei Bestrahlung mit Clustern eine lokale Ionenquelle mit bestimmten geometrischen Eigenschaften bildet. Alternativ können mit dem Verfahren gezielt Adsorbate von der Oberfläche aufgenommen und einer Analyse unterzogen werden. Hierzu werden die geladenen Fragmente unter Verwendung elektrischer Felder beispielsweise in ein Massenspektrometer überführt.

Fig. 2 illustriert gleichzeitig die Anwendung der erfindungsgemäßen Clusterfragmentation zur Quantifizierung und Analyse von Clustern und Aerosolpartikeln insbesondere natürlichen Ursprungs. In diesem Fall stellt das einfallende Teilchen 10 einen Cluster oder ein Aerosolteilchen mit eventuell unbekann-

ter Zusammensetzung dar, welches durch geeignete Vorrichtungen aus einem Probenraum in den Clusterfragmentationsraum überführt wurde. Dem Cluster bzw. Aerosolteilchen 10 wird vor der Fragmentation ein Reaktionspartner zugeführt, der zur Bildung von Ladungsträgerpaaren im Cluster bzw. Aerosolteilchen 10 führt. Die Zufuhr kann, wie dargestellt, im Stoß mit einer reaktionspartnerbedeckten Oberfläche erfolgen. Da Aerosolpartikel natürlichen Ursprungs einen hohen Anteil an Wasser und anderen polaren Molekülen enthalten, ist als Reaktionspartner ein Alkalimetall-Atom besonders vorteilhaft, da das Alkaliatom in polarer Umgebung spontan sein Valenzelektron abgibt unter Bildung eines Alkalimetall-Kations. Desgleichen sind alle Atome mit einer niedrigen Ionisationsenergie unter 10 eV geeignet, insbesondere auch Vertreter der 3. Hauptgruppe. Die mittels der Clusterfragmentation freigesetzten geladenen Bruchstücke können einer Ladungsmengenbestimmung zugeführt werden, um die Konzentration der ursprünglichen Cluster/Aerosole im Probenvolumen zu bestimmen und/oder einer massenspektrometrischen Analyse zur Bestimmung der Zusammensetzung der Ausgangscluster bzw. -aerosole.

Ein besonderer und unerwarteter Gesichtspunkt der Erfindung ist darin zu sehen, daß für die in Fig. 2 illustrierte Ladungstrennung nach der Beladung mit dem Reaktionspartner während des Zusammenstoßes mit der Grenzfläche lediglich ein sehr kurzes Zeitfenster in der Größenordnung von 1 ps oder weniger zur Verfügung steht. Diese kurze Zeit genügt, um eine ausreichende Trennung der delokalisierten Ladungsträger zu erzielen.

Eine alternative Anwendung des in Fig. 2 gezeigten Prinzips wird im folgenden unter Bezug auf die in Fig. 3 illustrierte Analyse von Oberflächen erläutert. Das Target wird durch ein Substrat 21 gebildet. Das Substrat 21 besteht beispielsweise aus Silizium. Auf der zu analysierenden Oberfläche des Substrats 21 befinden sich gemäß Fig. 3 (linker Teil) Adsorbate z.B. in Form von Sub-Monolagen elektrisch neutraler Alka-

limetallatome (z.B. Li, K, Na oder Cs). Die Bewegung des Clusters 20 führt zum Zusammenstoß mit der Oberfläche, wobei der Cluster 20 ein Alkalimetall-Atom 22 aufnimmt. Wiederum gibt das Alkalimetall durch die Wechselwirkung mit den polaren SO_2 -Molekülen spontan ein Valenzelektron an die Clusterumgebung ab, wobei ein Alkali-Kation 23 und ein Schwefeldioxid-Anion 24 gebildet werden. Die Situation nach dem nicht dargestellten Zusammenstoß ist im rechten Teil von Fig. 3 dargestellt. Die im Ergebnis der Clusterfragmentation gebildeten Clusterfragmente 25, 26 und 27 entfernen sich von der Oberfläche des Substrats 21, wobei sich die im ursprünglichen Cluster 20 getrennten Ladungsträger 23, 24 auf verschiedenen Fragmenten 26, 27 befinden und voneinander entfernen. Wie bei den oben erläuterten Beispielen wird die Coulomb-Anziehung durch die Trägheitsbewegung der ionisierten Clusterfragmente kompensiert.

Die nach der räumlichen Trennung gewonnenen freien Ionen 26, 27 können in einem Massenspektrometer analysiert werden, um die Zusammensetzung der aufgenommenen Oberflächenadsorbate zu bestimmen.

Ein besonderer Vorteil der Erfindung besteht darin, dass die Analyse von Oberflächenabsorbaten auf eine Vielzahl von Elementen ausgedehnt werden kann. Allgemein sind alle Elemente nachweisbar, die eine genügend geringe Ionisierungsenergie besitzen. Es werden vorzugsweise Elemente mit Ionisierungsenergien unterhalb von 6.5 eV nachgewiesen. Zu diesen zählen neben den genannten Alkalimetallen auch die Elemente In, Y, Gd, U, Er, Tm, Tu, Sn, Ce, Pr, Ba, Rb, Yb, Tl, Th, Sr, La, Nd, Ra, Pu, Fr, Al und Ga. Besonderes Interesse besteht bspw. bei der Spurenanalyse von radioaktiven Substanzen, wie z. B. Plutonium. Die mit dem erfindungsgemäßen Analyseverfahren erzielte Empfindlichkeit beträgt ca. 1000 Atome/ cm^2 . Dies entspricht einer Bedeckung von 10^{-10} Monolagen. Hinzu kommt, dass mit einer Clusterbestrahlung große Flächen (z. B. 1 cm^2) des zu ana-

lysierenden Substrats erfasst werden, so dass ein rasterartiges Abtasten großer Oberflächen effektiv möglich ist. Dies stellt einen entscheidenden Vorteil gegenüber anderen höchst empfindlichen Verfahren zur Spurenanalyse, wie z. B. dem SIMS-Verfahren, dar, bei dem lediglich kleine Messflecken im Submm-Bereich erfassbar sind. Mit dem SIMS-Verfahren lässt sich bspw. innerhalb faktisch interessierender Messzeiten eine größere Oberfläche, bspw. die Oberfläche eines Behälters für radioaktives Material, nicht abtasten.

Das in Fig. 3 illustrierte Verfahren kann entsprechend auch zur Reinigung von Substratoberflächen verwendet werden. Gemäß Fig. 4 (linker Teil) bewegt sich ein Cluster 30 aus polaren Molekülen (z. B. Schwefeldioxid) auf das zu reinigende Substrat 31 zu. Das Substrat 31 ist mit elektrisch neutralen Adsorbaten, z.B. Alkalimetall-Adsorbaten 32 verunreinigt. Beim nicht dargestellten Zusammenstoß des Clusters 30 mit dem Substrat 31 wird das Adsorbat 32 aufgenommen und mit den Clusterfragmenten entfernt. Im rechten Teil von Fig. 4 ist die Situation nach dem Zusammenstoß illustriert. Die Menge des Adsorbats auf dem Substrat 31 ist reduziert. Die Verunreinigungen werden von der Grenzfläche abgetragen und gleichzeitig in ionische Teilchen überführt, die besonders einfach mit elektromagnetischen Mitteln abgesaugt werden können. Wiederum können die freien Ionen einer Analyse zur Bestimmung der Zusammensetzung der Oberflächenverunreinigung unterzogen werden. Bei bekannter Art der Verunreinigung kann auf die massenspektroskopische Analyse auch verzichtet werden und statt dessen eine Ladungsmessung erfolgen. Mit der Ladungsmessung wird die Gesamtladung einer der beiden Polaritäten ermittelt und daraus unmittelbar auf den Grad der Verunreinigung bzw. der Fortschritt der Reinigung zurückgeschlossen.

Eine Erweiterung des in Fig. 2 illustrierten Prinzips der Clusterbeladung an der Grenzfläche (sogenannte "Pickup"-Beladung) gemäß einer weiteren Ausführungsform der Erfindung ist in Fig.

ist in Fig. 5 dargestellt. Entsprechend dem linken Teil von Fig. 5 bewegt sich ein großer Cluster 40 aus Molekülen geringer Elektronenaffinität, z. B. aus Ammoniak-Molekülen auf das Target 41 zu. Die Grenzfläche wird durch den Übergang zwischen der Gasphase und dem Target, z.B. aus Gold, gebildet. Die Grenzfläche ist mit elektrisch neutralen Alkalimetall-Adsorbaten 42, z.B. Li, K, Na oder Cs, und weiteren neutralen Molekülen 43 belegt. Die Moleküle 43 umfassen beispielsweise organische Moleküle oder Makromoleküle, wie z.B. einen DNA-Abschnitt. Während des nicht dargestellten Zusammenstoßes zwischen dem Cluster 40 und dem Target 41 kann der Cluster 40, wie oben beschrieben, das Alkalimetall-Adsorbat 42 und/oder das neutrale Molekül 43 aufnehmen und von der Grenzfläche 41 ablösen.

Nimmt der Cluster 40 beim Zusammenstoß allein das Molekül 43 auf und kommt es zu keiner Reaktion zwischen dem Cluster und dem Molekül, so erfolgt allein dessen Transfer in die Gasphase. Nach der Verkleinerung der Clusterhülle um das Molekül 43 durch die stoßinduzierte Fragmentation kann es durch Abdampfen einzelner Bausteine des jeweiligen Clusterfragments zu einem thermischen Energieentzug kommen, so daß am Ende das neutrale Molekül mit nur minimaler innerer energetischer Anregung in die Gasphase gebracht wird. Die Zahl der Clusterbausteine, die das Molekül umgeben, kann dabei bis auf 0 reduziert werden. Diese Verfahrensweise stellt eine extrem schonende Überführung neutraler Moleküle in die Gasphase dar, die insbesondere für empfindliche, biologisch wirksame Makromoleküle von Interesse ist.

Nimmt der Cluster 40 beim Zusammenstoß mit der Grenzfläche allein das Alkalimetall-Adsorbat 42 auf, so gibt dieses durch die Wechselwirkung mit den polaren Ammoniak-Molekülen des Clusters 40 spontan ein Valenzelektron an die Umgebung im Cluster ab, wobei ein Alkali-Kation 44 und ein delokalisiertes Elektron 45 gebildet werden. Wegen der fehlenden Elektronenaffini-

affinität von molekularem Ammoniak kommt es jedoch nicht zur Bildung von Ammoniak-Anionen. Das delokalisierte Elektron kann entweder durch Dipol-Käfige im Cluster stabilisiert werden oder noch während des Zusammenstoßes in den Gold-Festkörper übergehen oder ein freies Elektron außerhalb des Clusters bilden.

Nimmt der Cluster 40 beim Zusammenstoß sowohl das Alkali-Adsorbat 42 als auch das neutrale Molekül 43 auf, so ergeben sich wiederum die oben beschriebenen Abläufe, wobei zusätzlich das delokalisierte Elektron durch das Molekül 43 stabilisiert werden kann. Des weiteren kann auch das Alkali-Kation 44 auf demselben Clusterfragment wie das Molekül 43 zu liegen kommen, so daß mit dem Transfer des Moleküls 43 in die Gasphase simultan auch dessen Ionisierung erzielt wird. Nach dieser zerstörungsfreien Ionisierung kann das Molekül-Ion, das sich außerdem durch eine niedrige kinetische Energie auszeichnet, direkt einer massenspektroskopischen Analyse unterzogen werden.

Figur 6 zeigt ein Ausführungsbeispiel einer erfindungsgemäßen Vorrichtung zur Untersuchung und/oder Modifizierung von Grenzflächen in Form eines Clusterstrahlensystems. Das Clusterstrahlensystem befindet sich in einer (nicht dargestellten) mehrteiligen Reaktionskammer, die beispielsweise wie eine herkömmliche Zweikammer-Molekularstrahlapparatur (Hintergrunddruck ohne Clusterstrahl 10^{-6} mbar ... 10^{-7} mbar) aufgebaut ist. Das Clusterstrahlensystem umfaßt eine Clustererzeugungseinrichtung 60, 61, gegebenenfalls mit einem Strahlbegrenzer 63, eine Clusterfragmentationseinrichtung 62 und eine Meßeinrichtung 64. Des weiteren können Steuer- und Lenkeinrichtungen für die ionisierten Clusterfragmente vorgesehen sein, die jedoch an sich als Manipulatoren für geladene Teilchen bekannt und daher nicht gesondert eingezeichnet sind. Die Clustererzeugungseinrichtung umfaßt eine Düse 60 und ein Versorgungssystem 61. Die Düse ist vorzugsweise eine gepulst betriebene Düse mit anwendungsabhängig gewählten Parametern, kann aber auch

dungsabhängig gewählten Parametern, kann aber auch kontinuierlich betrieben werden.

Typische Parameter für den gepulsten Betrieb sind beispielsweise ein Düsendurchmesser von 0.5 mm, eine Pulsbreite von 400 μ s und ein Stagnationsdruck von bis zu 20 bar. Über das Versorgungssystem 61 wird der Düse ein Arbeitsgas zugeführt, das aus der Trägersubstanz der zu erzeugenden Cluster oder aus einem Gasgemisch aus der Trägersubstanz und einem inerten Zusatz oder aus einem Gasgemisch aus der Trägersubstanz und dem Reaktionspartner besteht. Das Arbeitsgas ist beispielsweise ein Gemisch aus Schwefeltetrafluorid und Helium. An der Düse 60 wird das Arbeitsgas mit einem bestimmten, anwendungsabhängig gewählten Expansionsverhältnis (z.B. 1:30) expandiert. Im stromabwärts nach der Düse 60 gelegenen Teil der Reaktionskammer herrscht ein Druck von rund 10^{-3} mbar. Nach der Expansion erfolgt die Clusterbildung in an sich bekannter Weise durch Kondensation. Die Clustergrößenverteilung kann mit einer Bremsfeldtechnik, wie sie z.B. von O. S. Hagen et al. in "J. Chem. Phys.", Band 56, 1972, Seite 1793 ff, beschrieben wird, unter Verwendung einer 30 eV Elektronenstoßionisierung gemessen werden.

Der Zusatz des inerten Gases bei der Clustererzeugung dient der Beeinflussung der Clustergeschwindigkeit bei der Clustererzeugung: Als Inertgase werden beispielsweise Ne, He oder H_2 verwendet. Die Clustergrößen und -geschwindigkeiten hängen von der Inertgasmenge und den Gasdrücken bei der Expansion ab. Bei den oben genannten Parametern ergeben sich für die Clustergeschwindigkeit Werte im Bereich von 750 ms^{-1} bis $2.5 \cdot 10^3 \text{ ms}^{-1}$ und eine mittlere Clustergröße im Bereich von 1 bis 750 Atomen oder Molekülen.

Der aus der Düsenöffnung austretende Clusterstrahl wird durch den Strahlbegrenzer 63 (sogenannter Skimmer) in seiner radialen Ausdehnung beschränkt und trifft auf die Clusterfragmenta-

tionseinrichtung, die beim dargestellten Beispiel durch eine in der Strahlrichtung angeordnete Festkörperoberfläche 62 (Target) gebildet wird.

Der Skimmer dient einer Druckumsetzung und der Einführung einer Ortsauflösung bei der Targetbestrahlung (Bestrahlung bestimmter Probenbereich). Die Durchführung der Clusterfragmentation bei einem Druck, der kleiner als der Atmosphärendruck ist, besitzt den Vorteil, daß dadurch eine größere freie Weglänge für die sich bewegenden Cluster und ionisierten Clusterfragmente bereitgestellt wird. Die radiale Beschränkung des Clusterstrahls ermöglicht es, orts aufgelöste Ionensignale von der Grenzfläche zu erhalten und damit eine orts aufgelöste Oberflächenanalyse (bis in den mm...µm-Bereich) durchzuführen. Die Festkörperoberfläche 62 bildet die Grenzfläche zur Clusterfragmentation und besteht beispielsweise aus einem Dielektrium, Silizium, Gold oder Stahl. Der Abstand des Targets (Festkörperoberfläche 62) von der Düse beträgt bei einem Meßaufbau beispielsweise rund 30 cm. Der Clusterstrahldurchmesser auf dem Target beträgt rund 8 mm. Es kann vorgesehen sein, daß das Target mit einer Temperierungseinrichtung (nicht dargestellt) auf eine bestimmte Betriebstemperatur, z.B. im Bereich von 400 K bis 600 K temperiert wird, um Bedingungen einzustellen, unter denen schwach gebundene molekulare Adsorbate bereits desorbiert sind. Nach Ablauf der oben beschriebenen Clusterfragmentationsvorgänge an der Festkörperoberfläche 62 bewegen sich die Clusterfragmente entgegengesetzt zur ursprünglichen Strahlrichtung, wobei sie in die Meßeinrichtung 64 abgelenkt werden.

Die Meßeinrichtung 64 ist ein Massenspektrometer, vorzugsweise ein Flugzeitmassenspektrometer, das zur Massenanalyse der ionisierten Clusterfragmente vorgesehen ist. Ein Flugzeitmassenspektrometer besitzt gegenüber einem alternativ einsetzbaren Quadrupolmassenspektrometer den Vorteil, auch größere Massen, z.B. oberhalb der Masse 200, analysieren zu können.

Figur 7 zeigt die positiven und negativen Massenspektren der Kationen bzw. Anionen bei der erfindungsgemäßen Clusterfragmentation auf einer Goldoberfläche. Das gewählte reaktive System besteht aus einem Cluster aus polaren SO_2 -Molekülen und auf der Stoßoberfläche befindlichen Alkali-Atomen. Die Reaktion im Cluster besteht in der spontanen Abgabe des Alkali-Valenz-Elektrons an ein SO_2 -Molekül, vermittelt durch die polare Umgebung. Es kommt zur Bildung von Alkalikationen und SO_2 -Anionen, die durch die Clusterfragmentation auf Clusterbruchstücke zu liegen kommen und räumlich voneinander getrennt werden. Die Massenskala (Abszisse) ist in Einheiten von SO_2 -Massen aufgetragen. Die Ordinate stellt die gemessene Ionenzahl bzw. Ionenintensität (willkürliche Einheiten) dar. Die zwei Anionen-Spektren (unten) zeigen erwartungsgemäß Maxima der Form $(\text{SO}_2)_n\text{SO}_2^-$. Bei einem Experiment mit einer zusätzlichen Cs-Belegung der Oberfläche (unteres Anionen-Spektrum) wird dieses Ergebnis reproduziert, wobei jedoch die Zahl der Anionen-Fragmente erhöht ist.

Bei den zwei Kationen-Spektren (oben) zeigen sich ausschließlich Maxima der Form $(\text{SO}_2)_n\text{M}^+$ mit $\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Cs}$. Erwartungsgemäß tragen alle positiven Clusterfragmente ein Alkalikation. Bei zusätzlicher Belegung der Oberfläche mit Cäsium werden die mit den Pfeilen markierten $\text{Cs}^+(\text{SO}_2)_n$ -Maxima wesentlich verstärkt (oberstes Kationen-Spektrum). Analoge Fragmentmassenspektren wurden auch bei anderen polaren Molekülen, mit H_2O -, NH_3 - und SF_4 -Clustern, gefunden, wobei sich jeweils bestätigt, daß die positiv geladenen Clusterfragmente jeweils ein Alkalimetallatom enthalten, das von der bestrahlten Grenzfläche aufgenommen worden ist.

Das Clusterstrahlssystem 6 gemäß Fig. 6 kann dahingehend modifiziert sein, daß anstelle der Meßeinrichtung 64 oder ergänzend zu dieser eine Ladungsmeßeinrichtung (nicht dargestellt) vorgesehen ist. Diese besteht beispielsweise aus einem in ge-

ringem Abstand vor der Festkörperoberfläche 62 angeordneten Gitter, das gegenüber dem Massenpotential mit einer vorbestimmten Spannung beaufschlagt ist. Je nach Polarität der Spannung wird ein Ionenfragmenttyp zum Gitter abgezogen, während sich der jeweils andere Typ auf der Festkörperoberfläche 62 absetzt, so daß diese aufgeladen wird. Mit einem Ladungsmeßgerät wird diese Aufladung gemessen. Aus der gemessenen Ladungsmenge läßt sich direkt die Zahl der ionisierten Fragmente ableiten.

Eine weitere Anwendung des erfindungsgemäßen Clusterfragmentationsverfahrens ist in Fig. 8 am Beispiel eines Ionentriebwerks illustriert. Das Ionentriebwerk 7 umfaßt eine Clustererzeugungseinrichtung 70, 71, eine Clusterfragmentationseinrichtung 72, 73, Steuer- und Lenkeinrichtungen 74, 75 und Beschleunigungseinrichtungen 76, 77. Das gesamte Ionentriebwerk ist zum Betrieb in einem evakuierten Reaktionsraum im Labor oder auch im Weltall ausgelegt. Die Clustererzeugungseinrichtung umfaßt wiederum eine gepulst betriebene Düse 70 und ein Versorgungssystem 71. Ein Gasgemisch, z.B. aus Schwefeldioxid und Helium bzw. H_2 , wird vom Versorgungssystem 71 zur Düse 70 geführt und nach Durchtritt durch diese expandiert. Das Expansionsverhältnis beträgt beispielsweise 1:10. Der aus der Düsenöffnung austretende Clusterstrahl trifft auf das Target 72 der Clusterfragmentationseinrichtung, zu der ferner die Adsorbatzufuhreinrichtungen 73 gehören. Das Target 72 liegt auf Erdpotential und wird während des Betriebs des Ionentriebwerks kontinuierlich von den Adsorbatzufuhreinrichtungen 73, z.B. in Form von Verdampfungsöfen, mit Adsorbaten belegt. Es werden Cluster aus polaren Trägermolekülen und Adsorbate aus Alkalimetallatomen, z.B. Cäsium, bevorzugt. Die im Verlauf des Zusammenstoßes der Cluster mit dem adsorbatbelegten Target 72 entstehenden positiven und negativen Clusterfragmente werden mit Hilfe der Abzugsgitter 74 räumlich getrennt und mittels magnetischer und/oder elektrischer Lenkeinrichtungen 75 in die gewünschte Richtung abgelenkt. Anschließend treten die ge-

trennten Fragmente in die Beschleunigungseinrichtung 76, 77 ein, die Elektrodenröhren 76 und Austrittsgitter 77 umfaßt. Die Elektrodenröhren 76 bestehen aus Metall und werden mit einem zeitlich veränderlichen, den Clusterpulsen (Aufprall z.B. alle 100 ms) angepaßten elektrischen Potential gegenüber dem Massepotential beaufschlagt. Das Austrittsgitter 77 liegt auf Massepotential. Die Elektrodenröhren 76 werden so angesteuert, daß nach Eintreten der Clusterfragmente eine polaritätsabhängige Beschleunigung hin zum Austrittsgitter erfolgt. Zur Einstellung der gewünschten Potentiale werden Spannungen in Höhe von typischerweise einigen 10 kV an die Elektrodenröhren 76 angelegt.

Ein besonderer Vorteil des Ionentriebwerks 7 gegenüber herkömmlichen Ionentriebwerken besteht darin, daß durch die Clusterfragmentation simultan jeweils zwei geladene Fragmente erzeugt werden, die beide für die Schuberzeugung verwendet werden können. Des weiteren können mit der Clusterfragmentation besonders schwere Ionen bereitgestellt werden, so daß der Schub des Ionentriebwerks erhöht wird.

Das erfindungsgemäße Clusterfragmentierungsverfahren kann durch geeignete Auswahl des Trägermaterials der Cluster und der Geometrie des Aufpralls der Cluster auf eine Grenzfläche dazu eingerichtet werden, dass im Ergebnis der Clustererzeugung vorwiegend besonders große, positiv geladene Clusterfragmente auftreten. Die Erzeugung besonders großer Fragmente, die im Wesentlichen nahezu die gleiche Größe wie die Ausgangscluster aufweisen, besitzt insbesondere Vorteile beim Betrieb des Ionentriebwerks. Die großen Clusterfragmente besitzen eine große Masse und damit einen hohen Impuls. Die Material- und Geometrieangepassung basiert auf dem folgenden Konzept.

Als Trägermaterial wird eine Substanz ohne oder mit einer vernachlässigbar geringen molekularen Elektronenaffinität verwendet. Beispiele hierfür sind durch NH_3 oder H_2O gegeben. Im Un-

terschied zur Verwendung von SO_2 mit einer hohen molekularen Elektronenaffinität (siehe oben) wird das im Cluster vorhandene Elektron des Ladungsträgerpaares nicht vom Trägermaterial aufgenommen. Statt dessen geht es zum Target oder auch in den freien Raum über. Im Ergebnis liegen lediglich positive (und ggf. neutrale) Clusterfragmente vor. Zur Förderung des Übergangs des Elektrons auf das Target besteht dieses vorzugsweise aus einem Metall mit einer hohen Austrittsarbeit (z. B. Wolfram).

Um nun das verbleibende positiv geladene Clusterfragment möglichst groß zu bilden, erfolgt ein Aufprall auf die Grenzfläche unter einem Winkel ungleich 0° (bezogen auf die Oberflächennormale). Es wird ein streifender Einfall bei z. B. 70 bis nahezu 90° (bezogen auf die Oberflächennormale) realisiert, bei dem relativ wenige kinetische Energie auf den Cluster übertragen und zu dessen Fragmentation verwendet wird. Im Ergebnis der Fragmentation liegen verhältnismäßig große Fragmente vor. Bspw. kann bei Aufprall auf die Grenzfläche mit Clustern aus z. B. 100 Atomen mit streifenden Einfall nach der Fragmentation immer noch ein positiv geladenes Fragment mit z. B. 80 bis 90 Atomen vorhanden sein.

Die Erzeugung vorwiegend positiver Clusterfragmente ist in Figur 9 illustriert. Figur 9 zeigt das Ergebnis der massenspektrometischen Untersuchung von Fragmenten bei streifendem Aufprall auf ein mit Na-Atomen belegtes Target mit NH_3 -Clustern (Kurven A, B) bzw. SO_2 -dotierten NH_3 -Clustern (Kurve C). Im linken Teil von Figur 9 sind die im Zeitverlauf eintreffenden Cluster mit verschiedenen Massen gezeigt. Im rechten Teil von Figur 9 ist die Massenverteilung der Cluster auf einem engen Zeitbereich illustriert. Die Analyse der positiven Cluster (Kurve A) ergibt bei reinen NH_3 -Clustern ein Bild analog zu Figur 7. Die Maxima entsprechend den Vielfachen der solvatisierten Na^+ -Ionen sind erkennbar. Bei der Messung von negativ geladenen Clustern (Kurve B) finden sich keine Maxima.

Es sind keine negativ geladenen Cluster nachweisbar. Die negativen Ladungsträger (Elektronen) sind zum Target oder in den freien Raum geflossen. Erfolgt eine Dotierung der Cluster mit SO_2 , so wird auch im negativen Kanal des Massenspektrometers das von Figur 7 bekannte Bild gemessen. In diesem Fall werden die Elektronen von SO_2 übernommen. Entsprechend negativ geladene Clusterfragmente sind nachweisbar.

Gegenüber den erläuterten Beispielen kann die Erfindung wie folgt modifiziert sein. Zur Beladung der Cluster mit dem Reaktionspartner können bereits bei der Clustererzeugung die Trägersubstanz und die Reaktionspartner als zwei Reaktionspartner beteiligt sein (z.B. H_2O und NH_3). Der Cluster wird dann bei der adiabatischen Expansion eines Gemisches beider Reaktionspartner aufgebaut. Dies besitzt den Vorteil einer hohen sowie über die Gaszusammensetzung einstellbaren Dichte reaktiver Teilchen im Cluster. Zur Beladung der Cluster beim Zusammenstoß mit der Grenzfläche kann anstelle der beschriebenen Belegung der Grenzfläche mit Adsorbaten auch vorgesehen sein, daß der Reaktionspartner selbst Bestandteil der Grenzfläche ist oder diese bildet. Dies hat den Vorteil, daß über die Flächendichte der Reaktionspartner die Menge an Ladungsträgerpaaren im Cluster gesteuert werden kann. Gegenüber der Gasphase-Beladung besteht der Vorteil, daß jeder Cluster mit der Oberfläche und damit potentiell mit Reaktionspartnern in Wechselwirkung tritt, so daß geringe Wirkungsgrade entsprechend den geringeren Stoßquerschnitten in der Gasphase vermieden werden. Anwendungsabhängig ist es möglich, einzelne Cluster oder Clusterstrahlen zu fragmentieren.

Es können bei der Clustererzeugung für die adiabatische Expansion spezielle Vorkehrungen zur Steuerung der Gaszusammensetzung, der Temperatur der Expansionsdüse und des Expansionsdruckes zur Beeinflussung der Clustergeschwindigkeit und mittleren Clustergröße im Strahl vorgesehen sein. Dies hat den Vorteil, daß die Ladungsträgererzeugung bei der Clusterfragmenta-

tion durch Einstellung der Clustergröße und der kinetischen Energie der Cluster beeinflusst wird. Durch Mischen leichter Gaskomponenten mit schwereren Gaskomponenten läßt sich die Geschwindigkeit der schwereren Komponenten erhöhen (sogenannte "Seeded-Beam"-Technik). Der verfügbare Energiebereich pro Teilchen liegt hierbei im Bereich von rund 0.1 bis 1 eV.

Bei der Clustererzeugung kann ein Schritt zur Ionisierung der Cluster mit einer anschließenden Beschleunigung der Clusterionen in elektromagnetischen Feldern vorgesehen sein. Die Ionisierung kann entsprechend dem erfindungsgemäßen Clusterfragmentationsverfahren oder nach einem herkömmlichen Ionisierungsverfahren erfolgen. Die Verwendung ionisierter Cluster zur weiteren Clusterfragmentation besitzt den Vorteil, daß die für die Clusterfragmentation relevante kinetische Energie über einen großen Bereich frei eingestellt werden kann. Dementsprechend läßt sich beispielsweise ein mehrfacher Durchlauf des erfindungsgemäßen Clusterfragmentationsverfahrens sequentiell durchführen. Ein erster Durchlauf ist auf die Erzeugung geladener Clusterfragmente gerichtet, die dann z.B. in elektromagnetischen Feldern beschleunigt werden, um mittels eines weiteren Durchlaufs erneut geladene Clusterfragmente zu erzeugen, die jedoch Eigenschaften in einem anderen Bereich des Parameterraums der kinetischen Energie besitzen.

Wird die Grenzfläche zur Clusterfragmentation durch Gold gebildet, so besitzt dies den Vorteil, daß die Adsorptionsenergien auf Goldoberflächen verhältnismäßig gering sind. Damit wird das Beladen des Clusters mit dem Reaktionspartner in Form eines Adsorbats auf der Grenzfläche wegen des geringen Energieaufwands gefördert. Ferner ist Gold als Metall leitfähig, so daß sich bei entsprechender elektrischer Beschaltung die Grenzfläche auch bei langem Verfahrensbetrieb nicht auflädt. Der Goldoberfläche kann ein beliebiges elektrisches Potential aufgeprägt werden, so daß das Entstehungspotential der gewonnenen Ladungsträger festgelegt und zur Manipulation der La-

Träger, insbesondere bei ihrer Beschleunigung, verwendet werden kann. Ein erfindungsgemäßes Clusterstrahlssystem kann zur Einstellung eines bestimmten Entstehungspotentials der Clusterfragmente mit einer Vorrichtung zur Einstellung des elektrischen Potentials der Grenzfläche ausgestattet sein.

Wird die Clusterfragmentation an Halbleiteroberflächen ausgeführt, so besitzt dies den Vorteil, daß diese insbesondere mit hoher Reinheit kommerziell gut verfügbar sind. Außerdem sind die Oberflächeneigenschaften von Halbleitern gut bekannt. Halbleiteroberflächen können mit einer besonders geringen Rauigkeit hergestellt werden, die sich über einen verstärkten Ladungsträgereinfang durch die Oberfläche nachteilig auf die Ladungsträgersammlung ausüben könnte. Schließlich sind Halbleiter über die Dotierung in ihrer Leitfähigkeit und auch in den elektrischen und dielektrischen Eigenschaften der Grenzfläche veränderlich. Bei geeigneter Dotierung kann eine elektrische Aufladung der Grenzfläche auch bei längerem Verfahrensbetrieb vermieden werden. Wiederum läßt sich auch das Entstehungspotential der erzeugten Fragmenten einstellen.

Die Clustererzeugung durch Überschall-expansion eines Gases oder Gasgemisches besitzt den Vorteil, daß die Cluster in hoher Dichte in Form eines gerichteten Strahls entstehen. Der Clusterstrahl hat sich bereits nach rund 10 Düsendurchmessern ausgebildet. Des weiteren erhalten die Cluster bereits bei der Erzeugung genügend kinetische Energie, so daß eine Nachbeschleunigung der Cluster nicht zwingend erforderlich ist. Schließlich können bereits bei der Expansion verhältnismäßig leicht gasförmige Reaktionspartner in die Cluster eingebaut werden. Der Strahldurchmesser am Target ist proportional zum Düse-Target-Abstand und beträgt z.B. bei einem Abstand von 30 cm und Verwendung eines Skimmers rund 8 mm.

Die Echtzeitfähigkeit der Analyse und Messung der Clusterfragmente ermöglicht es, das Clusterfragmentationsverfahren in ein

Regelverfahren einzubinden, um je nach dem Verfahrenserfolg oder dem Fortschritt der Oberflächenmodifizierung Verfahrensparameter nachregulieren zu können.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Clusterfragmentation mit den Schritten:
 - Erzeugung mindestens eines Clusters, der eine Trägersubstanz enthält, und
 - Fragmentation des Clusters in Clusterfragmente,**dadurch gekennzeichnet**, daß
der Cluster vor der Fragmentation mit mindestens einem Reaktionspartner beladen wird, der von der Trägersubstanz chemisch verschieden ist und nach der Fragmentation Teil mindestens eines Clusterfragments ist.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, bei dem der Cluster mit mindestens einem Reaktionspartner beladen wird, der mit der Trägersubstanz im Cluster spontan oder von außen angeregt ein Paar elektrisch ungleich geladener Ladungsträger bildet, und während der Fragmentation mindestens ein elektrisch geladenes Clusterfragment gebildet wird.
3. Verfahren gemäß Anspruch 2, bei dem der Cluster zusätzlich mit einem elektrisch neutralen Molekül beladen wird.
4. Verfahren gemäß Anspruch 3, bei dem zur Manipulierung der neutralen Moleküle diese als Adsorbatbelegung auf eine Festkörperoberfläche aufgebracht und von der Festkörperoberfläche in ein geladenes Clusterfragment überführt werden.
5. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem die Clusterfragmentation durch Zusammenstoß des Clusters mit einer bewegten oder ruhenden Grenzfläche oder durch Strahlungsanregung erfolgt.

6. Verfahren gemäß Anspruch 5, bei dem die Grenzfläche eine Gasphase/Flüssigkeits- oder Gasphase/Festkörper-Grenzfläche ist.

7. Verfahren gemäß Anspruch 6, bei dem die Grenzfläche durch eine Festkörperoberfläche aus einem Metall, einem Halbleiter oder einem Dielektrikum gebildet wird.

8. Verfahren gemäß Anspruch 6, bei dem die Grenzfläche mit den Reaktionspartner-Adsorbaten mit einer Flächendichte belegt wird, die im zeitlichen Mittel einen vorbestimmten Wert besitzt.

9. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem die Beladung mit dem Reaktionspartner während der Clustererzeugung, während der Clusterbewegung zur Grenzfläche durch Wechselwirkung mit mindestens einem Gasphase-Teilchen des Reaktionspartners und/oder während des Zusammenstoßes mit der Grenzfläche durch Aufnahme von Reaktionspartner-Adsorbaten in den Cluster erfolgt.

10. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem als Trägersubstanz polare Moleküle oder Molekülgruppen und als Reaktionspartner Atome und/oder Moleküle oder Atom- oder Molekülgruppen mit niedriger Ionisationsenergie verwendet werden.

11. Verfahren gemäß Anspruch 10, bei dem als Reaktionspartner Alkalimetallatome verwendet werden.

12. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem eine Vielzahl von zu fragmentierenden Clustern durch

Überschalllexpansion eines Gases und/oder eines Gasgemisches mittels einer Düsenanordnung erzeugt wird.

13. Verfahren gemäß Anspruch 12, bei dem die erzeugten Cluster einer geometrischen Strahlbegrenzung zur Bestrahlung einer Grenzfläche entsprechend einem vorbestimmten Muster unterzogen werden.

14. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem der Cluster vor dem Zusammenstoß ionisiert und die ionisierten Cluster, insbesondere ihre kinetische Energie, durch elektrische und/oder magnetische Felder beeinflusst werden.

15. Verfahren gemäß Anspruch 14, bei dem die Ionisierung der Cluster nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 13 erfolgt.

16. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem die Clusterfragmente einer Zählung, einer massenspektroskopischen Untersuchung oder einer Stoffanalyse unterzogen werden.

17. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem die Fragmentation des Clusters durch streifenden Einfall des Clusters auf eine Grenzfläche erfolgt.

18. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem die Trägersubstanz aus einer chemischen Verbindung besteht, die eine so geringe Elektronenaffinität besitzt, dass Elektronen nicht auf einem Clusterfragment gebunden werden.

19. Verwendung eines Verfahrens gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche:

- zur Aufnahme von Oberflächenadsorbaten von einer Oberfläche, die einer Analyse unterzogen werden sollen,
- zur Aufnahme von Verunreinigungen von Festkörperoberflächen zu deren Reinigung, oder
- zur Erzeugung von geladenen Clusterfragmenten aus Clustern und Aereosolen, die einer Ladungsmessung oder massenspektrometrischen Analyse unterzogen werden sollen.

20. Verfahren zum Betrieb eines Ionentriebwerks, bei dem die geladenen Teilchen zur Ausbildung des Triebwerkvorschubs durch Clusterfragmente gebildet werden, die nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 16 erzeugt worden sind.

21. Clusterstrahlssystem, das umfaßt:

- eine Clustererzeugungseinrichtung (60,61),
- eine Clusterfragmentationseinrichtung (62), und
- eine Meßeinrichtung und /oder eine Manipulationseinrichtung (64) für Clusterfragmente.

22. Clusterstrahlssystem gemäß Anspruch 21, bei dem die Meßeinrichtung (64) ein Massenspektrometer ist.

23. Clusterstrahlssystem gemäß Anspruch 21 oder 22, bei dem die Meßeinrichtung (64) eine Ladungsmeßeinrichtung ist.

24. Clusterstrahlssystem gemäß Anspruch 21 bis 23, bei dem die Manipulationseinrichtung (64) eine Elektroden- und/oder Spuleneinrichtung zur Erzeugung zeitlich konstanter oder zeitlich veränderlicher elektromagnetischer Felder umfaßt.

25. Clusterstrahlssystem gemäß einem der Ansprüche 21 bis 24, bei dem zwischen der Clustererzeugungseinrichtung (60,61) und der Clusterfragmentationseinrichtung (62) ein Strahl-

begrenzer (63) vorgesehen ist, um den Strahl gemäß eines vorbestimmten Musters zu formen.

26. Clusterstrahlssystem gemäß einem der Ansprüche 21 bis 25, bei dem mindestens eine Reaktionspartner-Zufuhreinrichtung vorgesehen ist.

27. Clusterstrahlssystem gemäß Anspruch 26, bei dem die Reaktionspartner-Zufuhreinrichtung durch einen Verdampfungs-
ofen gebildet wird.

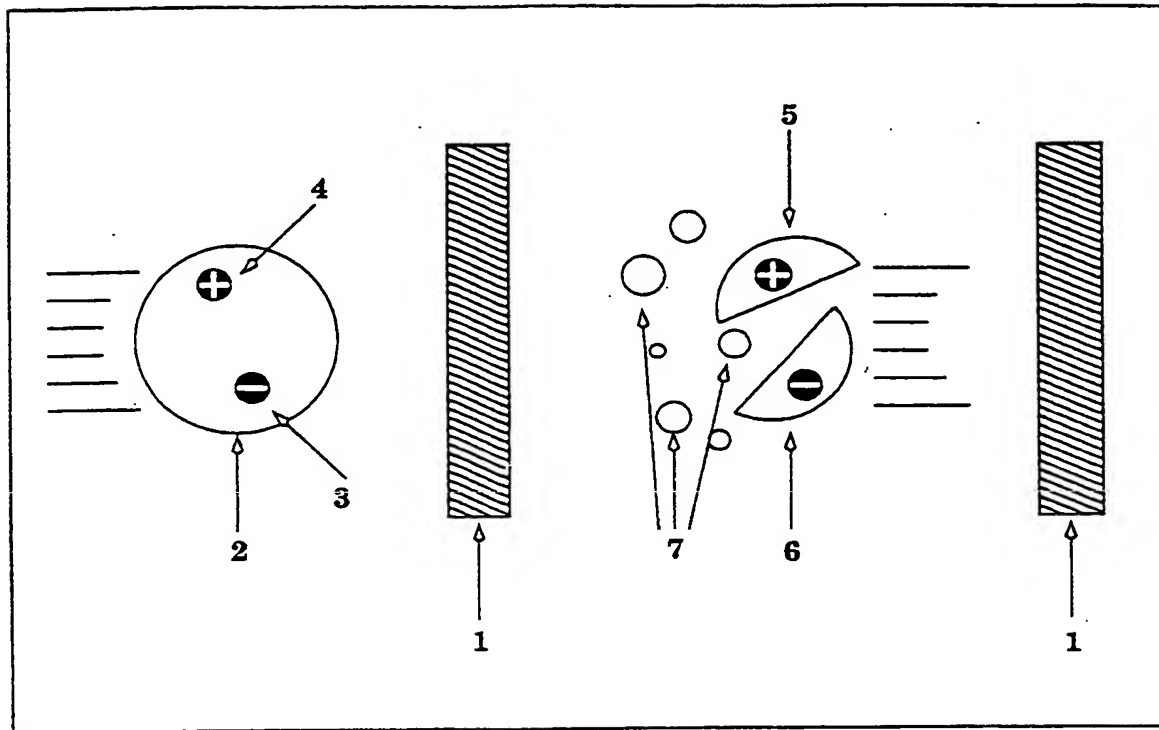
28. Clusterstrahlssystem gemäß einem der Ansprüche 21 bis 27, bei dem eine Einrichtung zur Einstellung des elektrischen Potentials der Clusterfragmentationseinrichtung (62) vorgesehen ist.

29. Ionentriebwerk (7), das umfaßt:

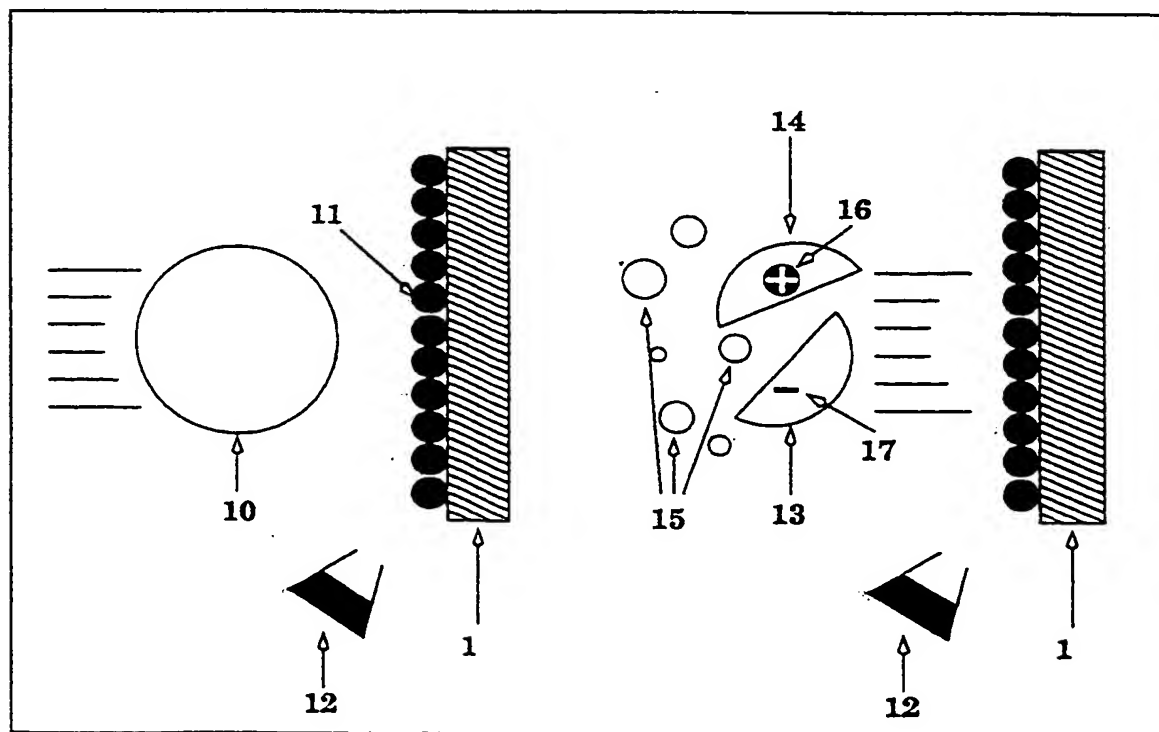
- eine Clustererzeugungseinrichtung (70,71),
- eine Clusterfragmentationseinrichtung (72,73),
- Steuer- und Lenkeinrichtungen (74,75), und
- eine Beschleunigungseinrichtung (76,77).

1/5

Figur 1

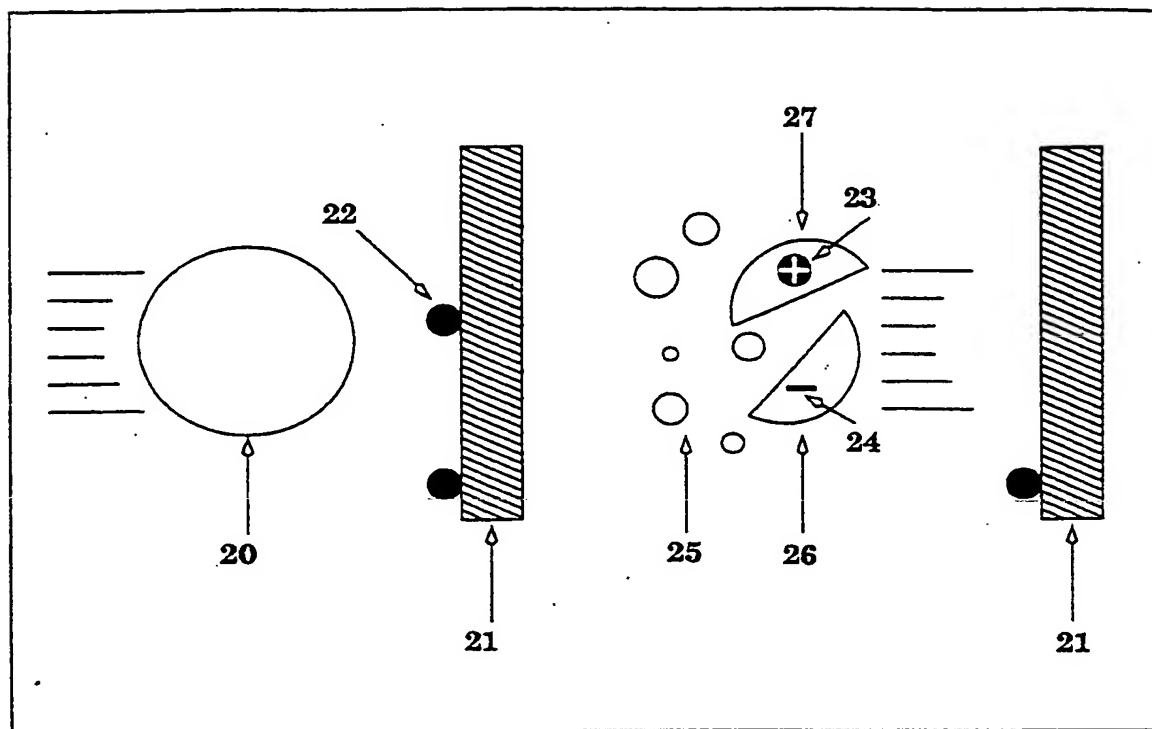


Figur 2

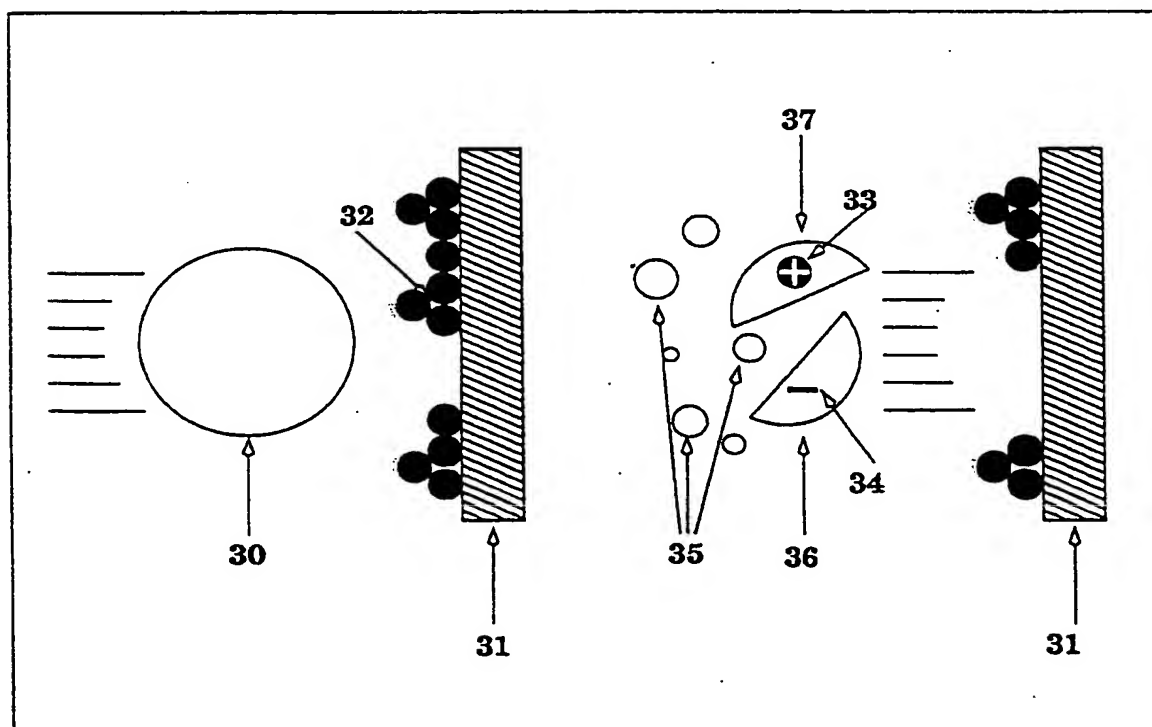


2/5

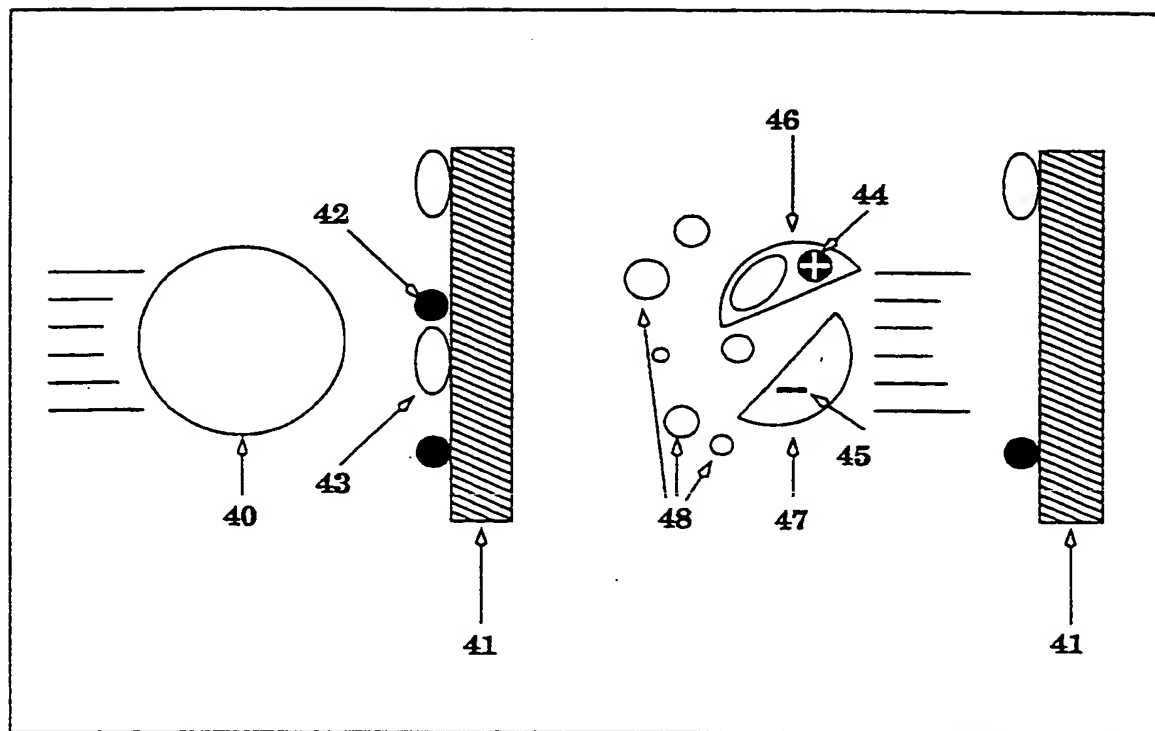
Figur 3



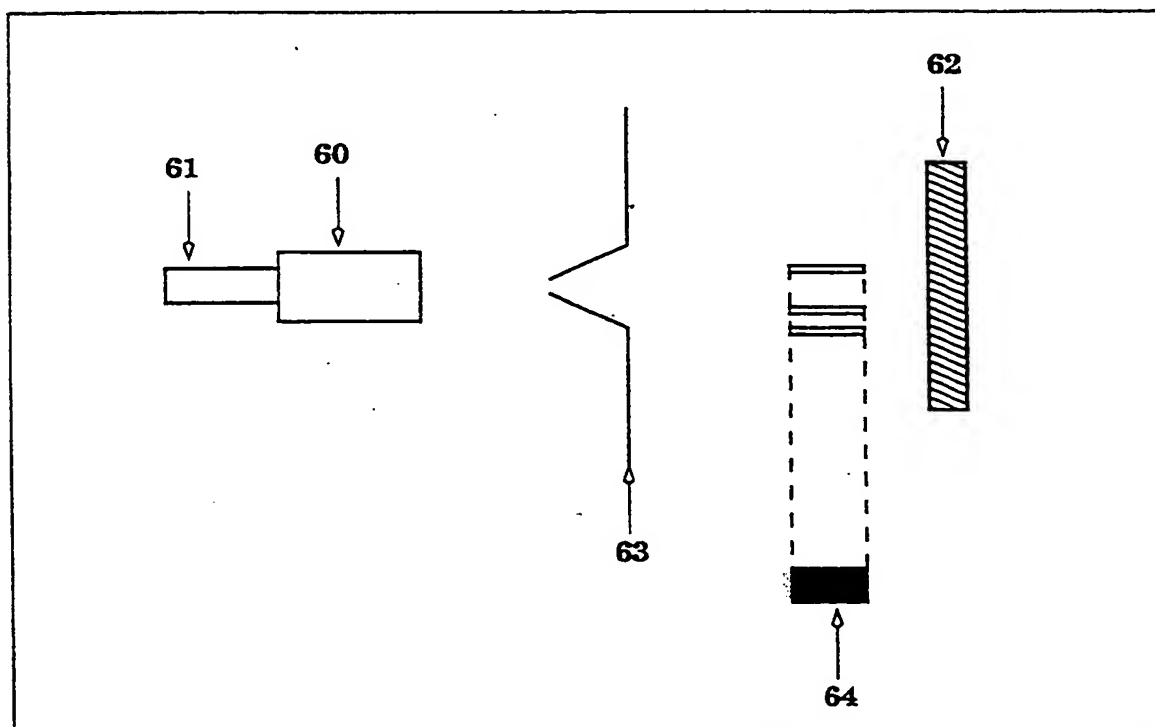
Figur 4



Figur 5

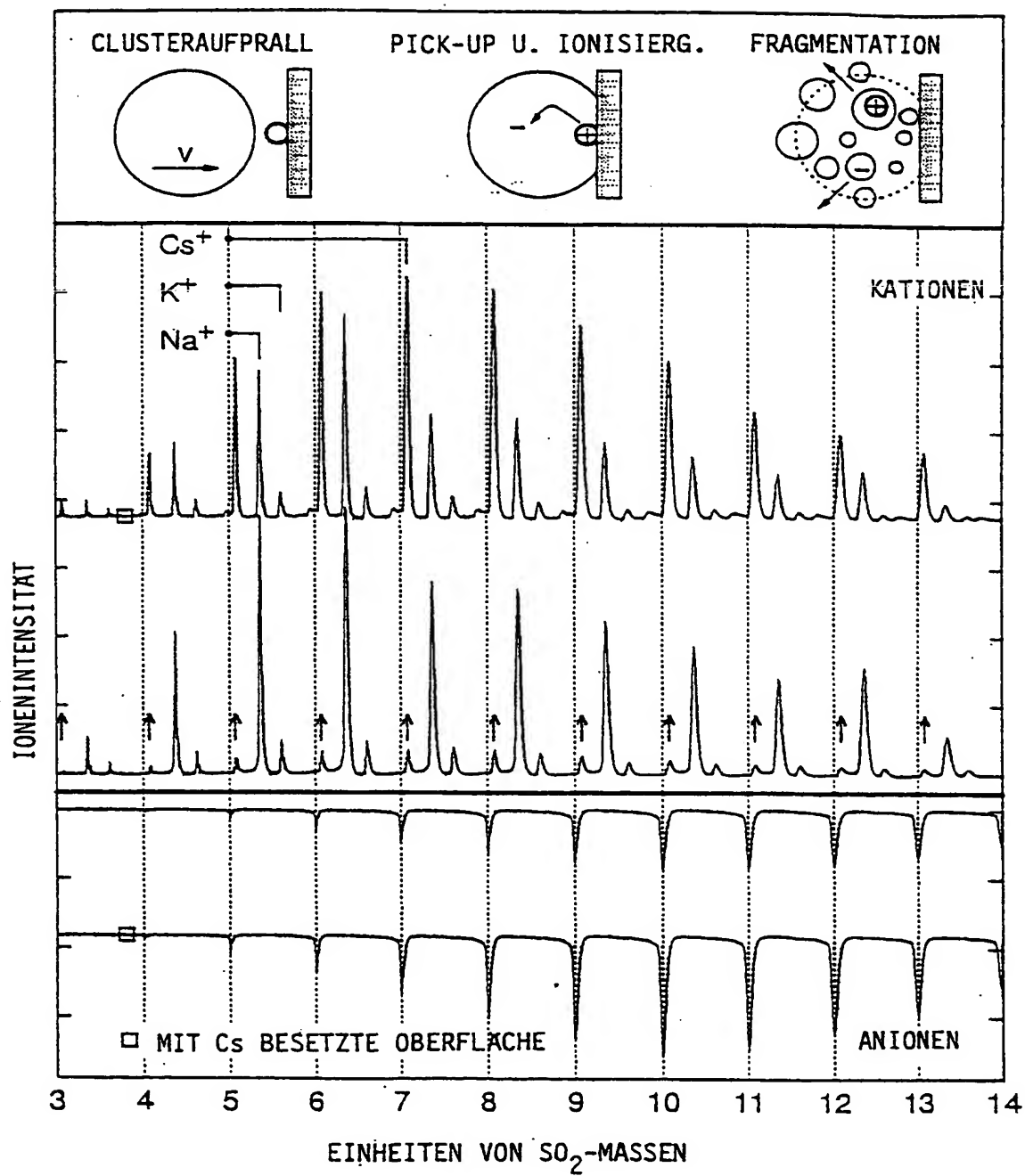


Figur: 6

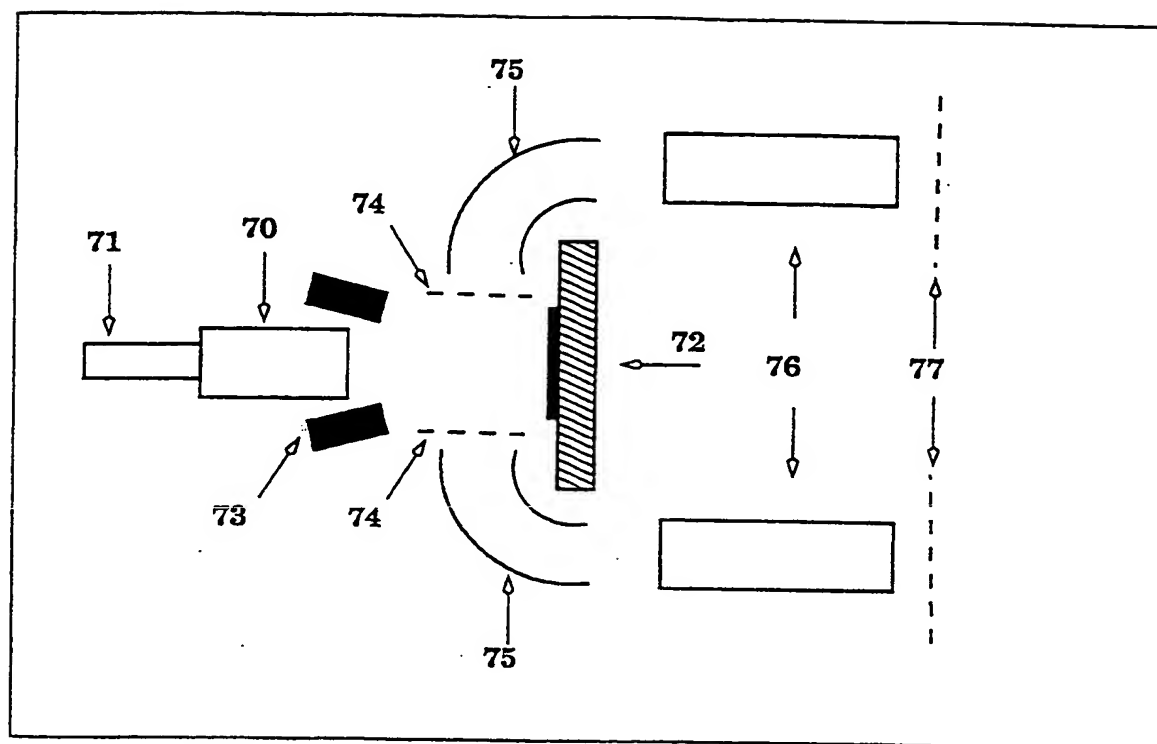


4/5

Figur 7



Figur 8



Figur 9

